

SÉRIE A, N° 231.

N° D'ORDRE

881.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Émile VIGOUROUX,

Professeur au Lycée d'Auch (Gers).

- 1^{re} THÈSE. — LE SILICIUM ET LES SILICIURES MÉTALLIQUES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 mai 1896, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

LIPPMANN,

DITTE,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

SÉRIE A, N° 251.

N° D'ORDRE

881.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Émile VIGOUROUX,

Professeur au Lycée d'Auch (Gers).

1^{re} THÈSE. — LE SILICIUM ET LES SILICIURES MÉTALLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1^{er} mai 1896, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

LIPPMANN,

DITTE,

} *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1896

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

MM.		
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	H. POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR HENRI MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage respectueux.

E. VIGOUROUX.

PREMIÈRE THÈSE.

LE SILICIUM

ET

LES SILICIURES MÉTALLIQUES.

PREMIÈRE PARTIE.

LE SILICIUM LIBRE.

CHAPITRE I.

HISTORIQUE. — ÉTUDE CRITIQUE DU SILICIUM DE BERZÉLIUS.

Historique. — Les recherches sur le silicium commencent, à peu près, avec le siècle; elles sont la conséquence d'une des découvertes les plus fécondes de la Chimie : celle des métaux alcalins.

Dès 1811, en effet, Gay-Lussac et Thenard (1) faisaient connaître les résultats de leurs travaux, les premiers en date, sur l'action du potassium et du sodium sur le fluorure de silicium, alors connu sous le nom de *gaz fluorique silicé* et considéré comme composé oxygéné. Ils obtenaient une matière de couleur brun marron, dégageant de l'hydrogène lorsqu'on la traitait par l'eau.

(1) GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*, année 1811, t. I, p. 313, et t. II, p. 53 et suivantes.

Lavée et séchée, elle brûlait dans l'oxygène avec formation de fluorure de silicium et laissait pour résidu une poudre blanche, terreuse; une partie résistait à l'action de tous les acides, sauf au mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique.

Les diverses expériences qu'ils exécutèrent tendirent à leur faire admettre l'existence d'un corps combustible dans ce produit de réduction. Ils déclarèrent n'avoir pu réussir, malgré leurs efforts, à l'obtenir à l'état de pureté, en sorte qu'ils n'osèrent pas se prononcer affirmativement sur sa nature. Leurs conclusions furent les suivantes : « Il est très probable que l'acide fluorique soit formé d'un corps combustible et d'oxygène et que le produit résultant de la combustion du potassium dans le gaz fluorique silicé soit le radical de l'acide fluorique; il n'est pas probable que la destruction du potassium soit due à la silice contenue dans le gaz fluorique silicé. » Si ces deux chimistes n'arrivèrent pas à déterminer la nature du corps ainsi mis en liberté, il faut bien reconnaître qu'à eux, du moins, revient l'honneur de l'avoir isolé pour la première fois ⁽¹⁾.

En 1824, Berzélius ⁽²⁾, dans un Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, exposait les fruits de

⁽¹⁾ Un grand nombre d'ouvrages font remonter la découverte du silicium à l'année 1808 et l'attribuent à Berzélius parce que ce dernier, en réduisant la silice par le charbon en présence du fer, obtenait un métal blanchâtre qui, traité par l'acide chlorhydrique, régénérât la silice. C'était un composé silicifère évidemment, une fonte de fer siliciée, qu'il produisait de cette façon; car, si la silice est régénérée, le liquide est fortement chargé d'un sel de fer. Si, plus tard, en partant d'idées fausses (il croyait, avec tout le monde, que le fluorure de silicium contenait de la silice qui était réduite par le métal alcalin, comme dans sa première expérience), il est parvenu à faire connaître la nature du corps mis en liberté par Gay-Lussac et Thenard, il n'en est pas moins vrai que ces deux chimistes français ont été les premiers à l'isoler.

⁽²⁾ BERZÉLIUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXLVII, p. 327; année 1824.

ses nouvelles recherches sur le silicium. Tout en abandonnant à Gay-Lussac et à Thenard la priorité de leur découverte, il y contestait les résultats de leurs expériences : lorsqu'on brûlait cette matière dans l'oxygène, elle ne devenait point blanche; elle ne régénérât le gaz fluoré pas plus dans cette opération que lorsqu'on la soumettait à l'action de l'acide sulfurique concentré : « On n'a pas aperçu, écrivait-il, ni dans la boule de verre où la combustion a été faite ni dans le tube de verre conducteur, le moindre indice de la présence de l'acide fluorique et cela a rendu évident que cet acide n'était pas le produit de la combustion de la matière brune et que celui qui s'était montré dans les expériences de MM. Gay-Lussac et Thenard, de même que dans les premières que j'avais faites, provenait de ce que la matière brune contenait du fluaté de silice et de potasse qui se décomposait par la chaleur de la combustion et donnait de l'acide fluorique silicé. Ce résultat fait aussi perdre l'espérance de parvenir, par ce moyen, à connaître la composition de l'acide fluorique, mais il n'en est pas moins intéressant, puisqu'il paraît montrer que la matière brune pulvérulente est effectivement le silicium. »

Dans ce même travail, Berzélius indiquait un procédé de préparation plus commode : au fluorure simple, il substituait le fluorure double de silicium et de potassium considéré, lui aussi, comme composé oxygéné et dénommé pour cette raison *fluosilicate de potasse*. Il préparait ainsi deux variétés amorphes, l'une active, qu'il appelait *silicium α* , l'autre passive, qu'il désignait sous le nom de *silicium β* .

Enfin, en 1857, Henri Sainte-Claire Deville (¹), après sa belle découverte du silicium cristallisé, publiait un

(¹) SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIX, p. 62; année 1857.

très important Mémoire sur ce métalloïde, dans lequel la variété amorphe occupait une large place. Au fluorure de silicium, il substituait le chlorure et il remplaçait le potassium par le sodium, dont l'emploi lui paraissait plus avantageux. Après des lavages à l'eau, il lui restait une poudre correspondant à la variété inactive de Berzélius.

Aucune analyse ne venant nous renseigner sur le degré de pureté des corps obtenus dans ces différentes méthodes, il n'y a pas lieu, *a priori*, de donner la préférence à l'une quelconque d'entre elles. Toutefois, la difficulté de préparer le chlorure de silicium exempt de chlorures métalliques, de chlorure de fer, par exemple, comme l'a démontré M. Berthelot, la facilité avec laquelle le fluorure double de silicium et de potassium cristallise et se conserve, la faculté qu'il offre de pouvoir être utilisé séance tenante, sans opération préliminaire, sans appareil compliqué, sont autant de raisons qui semblent militer en faveur du second procédé de Berzélius. Il est utile qu'on s'y arrête quelques instants.

Les travaux que j'ai l'honneur de présenter ont été exécutés au Laboratoire des Hautes Études de M. Moissan. Le four électrique, en reculant bien loin la limite des investigations possibles, m'a permis d'étendre les connaissances sur le silicium et de préparer un certain nombre de siliciures cristallisés. Je remercie mon cher Maître de tous les bienveillants conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et le prie de recevoir ici l'hommage de ma profonde gratitude.

Ces recherches sont exposées dans l'ordre suivant :

PREMIÈRE PARTIE. — *Le silicium libre.*

Chapitre I. — Historique. Étude critique du silicium amorphe de Berzélius.

Chapitre II. — Action des réducteurs sur la silice.

Chapitre III. — Nouveau procédé de préparation du silicium amorphe.

Chapitre IV. — Propriétés du silicium amorphe.

Chapitre V. — Sur le silicium cristallisé.

Chapitre VI. — Sur l'analyse du silicium.

SECONDE PARTIE. — *Le silicium et les métaux.*

Chapitre VII. — Métaux ne se combinant pas avec le silicium.

Chapitre VIII. — Métaux se combinant avec le silicium : siliciures métalliques. Conclusions.

Étude critique du silicium de Berzélius. — Les sels neutres, dit ce chimiste ⁽¹⁾, que l'acide fluorique forme avec la silice et la potasse ou la soude, donnent un moyen très avantageux de préparer le silicium. On met le fluosilicate, par couches, avec le potassium, dans un tube en verre fermé par un bout, que l'on dispose de manière à pouvoir échauffer toute la masse en même temps; ou bien encore, on fond le potassium dans un tube en fer ou en verre, et on le mêle avec le sel au moyen d'une baguette de fer. On chauffe ensuite la masse sur une lampe à alcool; bien avant le rouge, la réaction se produit : le potassium brûle aux dépens de la silice et donne un mélange de fluorure potassique et de siliciure de potassium et dans lequel peut se trouver une portion du sel employé. On jette la masse dans l'eau froide : le métal contenu dans le siliciure de potassium s'empare de son oxygène, le silicium s'isole. On lave, d'abord à l'eau froide jusqu'à ce qu'elle ne soit plus alcaline, ensuite à l'eau bouillante tant qu'elle laisse un résidu à l'évaporation. Sept parties de potassium sont nécessaires pour décomposer la silice de dix parties de ce sel, mais il faut en mettre un léger excès qui doit se combiner avec le silicium, et donner un siliciure de potassium qui se dissout en totalité dans l'eau.

Berzélius obtenait ainsi le silicium α ; en le chauffant

(¹) BERZÉLIUS, *Annales de Chimie*, 2^e série, t. XXVII, et *Traité de Chimie*, 3^e édition française.

fortement et le traitant ensuite par l'acide fluorhydrique, il formait le silicium β . Le premier était caractérisé par sa combustibilité dans l'oxygène et dans l'air, son insolubilité dans tous les acides sauf dans l'acide fluorhydrique, sa solubilité dans la potasse. Le second s'en différenciait en ce qu'il était incombustible, même dans l'oxygène pur ; insoluble dans tous les acides, l'acide fluorhydrique compris ; insoluble dans la potasse ; il n'était attaqué que par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

En suivant exactement les indications précédentes, il m'a été facile de préparer l'une et l'autre des deux variétés. C'étaient des poudres amorphes, partageant suffisamment les propriétés physiques attribuées à chacune d'entre elles. Toutefois, comme on les destinait à de nouvelles recherches et comme on ne disposait d'aucune méthode d'analyse permettant de contrôler leur degré de pureté, il importait de s'assurer, avant tout, qu'elles répondaient aux caractères chimiques signalés par Berzélius.

SILICIUM α . — Une première propriété importante, c'est la combustibilité, dans l'air, du silicium α . Si l'on essaye de la réaliser, on constate bien qu'elle a lieu, mais elle présente un phénomène singulier : en la chauffant légèrement dans un tube en verre ouvert aux deux bouts, on observe que cette poudre devient incandescente avant la température du rouge ; toutefois elle ne brûle pas d'une façon uniforme : l'inflammation s'opère en certains points, en d'autres, elle n'a pas lieu. Ce simple fait amène à soupçonner la présence de matières hétérogènes plus combustibles les unes que les autres.

Si, avant de lui faire subir une semblable opération, on la soumet à des traitements énergiques, à l'action de l'acide sulfurique, de l'acide azotique, par exemple, ce qui est permis puisque, d'après Berzélius, l'acide fluorhydrique seul l'attaque, on s'aperçoit que sa combustibilité est diminuée de ce fait. Elle ne brûle plus à l'air, lorsqu'elle

est chauffée dans de simples tubes en verre; il faut la porter à la température du chalumeau et, la plupart du temps encore, la combustion est insignifiante. Il devient patent que les acides modifient une propriété importante, la combustibilité. C'est donc commettre une erreur que de considérer comme nulle leur action sur le silicium α .

Lorsqu'on projette dans l'acide fluorhydrique cette même variété, on remarque qu'il se produit, même à froid, une attaque très vive; des fumées blanches se dégagent, le liquide se trouble d'abord, puis s'éclaircit finalement, de sorte que l'on pourrait croire, avec Berzélius, à la disparition totale du silicium à l'état de fluorure. Il n'en est rien; si on la concentre, cette liqueur, si limpide d'abord, ne tarde pas à former un dépôt qui est loin d'être négligeable. Donc, il n'est pas davantage exact de dire que l'acide fluorhydrique attaque complètement la variété α .

De même, lorsqu'on fait intervenir la potasse, l'action, assez vive en commençant, se ralentit peu à peu et finit par cesser complètement avant que toute la poudre ait disparu. Ici encore, l'observation de Berzélius est en désaccord avec les faits.

Enfin s'il est vrai, comme ce chimiste le déclare, qu'une forte chaleur amène un changement dans l'état du silicium α produit à basse température, si elle le rend incombustible, par exemple, nous pourrions calciner ce dernier en le plaçant dans des conditions quelconques, il devra toujours se comporter avec une égale indifférence vis-à-vis de l'oxygène. Nous avons choisi deux échantillons provenant de préparations différentes et les avons chauffés, non en présence de l'air, mais dans l'hydrogène pur vers 1000° , pendant une heure environ. Après cette opération, ni l'un ni l'autre n'avait complètement perdu sa combustibilité et de plus, chose étrange, tous les deux avaient diminué de poids. Voici les résultats :

	Poids avant la calcination.	Poids après la calcination.	Perte de poids pour 100.
1 ^{er} échantillon.....	^{gr} 0,3750	^{gr} 0,3320	6,13
2 ^e échantillon.....	0,5905	0,4490	23,89

Ces chiffres rendent évident que, si le silicium α se manifeste avec des caractères tout autres avant et après la calcination, c'est plutôt à la présence ou à l'absence de certaines matières sur lesquelles la chaleur agit qu'à l'effet de cette dernière même, qu'une telle modification est imputable.

Après la constatation de tels faits, il devenait utile de soumettre la question à une étude plus approfondie. On a cherché quelle pouvait être l'influence des conditions expérimentales (matière du vase où l'on opère, mode de mélange et de chauffe, lavages, etc.,) sur la nature des produits obtenus. A cet effet, trois réductions successives ont été réalisées : la première, dans un tube en fer muni d'un agitateur de même nature ; on a amené le métal alcalin à l'état de fusion et l'on a projeté peu à peu, sur ce liquide, le fluorure double bien pulvérisé et bien sec, tout en remuant constamment, de façon à faciliter les contacts. La seconde expérience a été opérée dans un tube en verre ; l'agitation s'effectuait encore au moyen d'une tige de fer. Enfin, la troisième s'est faite uniquement dans le verre, sans agitateur ; pour tenir compte de cette suppression, le métal réducteur, débité en petits fragments, était introduit dans le tube, par couches alternées avec le fluorure double en poudre. Dans ce dernier cas, on chauffait le tube d'une façon uniforme, suivant toute sa longueur ; la réaction se produisait simultanément en tous ses points. Les corps ainsi obtenus ont été séparément traités comme l'indique Berzélius ; on les a projetés dans de grandes quantités d'eau froide et l'on a attendu, pour effectuer les la-

vages à chaud, que le liquide ne fût plus alcalin. Ces derniers ont été très prolongés, exagérés peut-être.

Un fait bien apparent éclaire, de suite, sur l'inefficacité des lavages à l'eau, tant chaude que froide. Lorsqu'a cessé tout dégagement d'hydrogène, produit par l'effet de ce liquide sur le potassium non entré en réaction et peut-être même sur un siliciure alcalin en décomposition, comme l'admet Berzélius, et que la poudre se trouve rassemblée au fond du vase, il est facile de s'apercevoir que cette dernière est formée de trois matières de nuances différentes, visibles même à l'œil nu. D'abord un corps blanchâtre, gélatineux, qui est vraisemblablement de la silice, souillée de fluorure double non décomposé; entremêlés dans cette gelée, se trouvent des grains marrons, de silicium sans doute, et des particules brunes, plus ou moins foncées, en proportions variables, qui ne peuvent être constituées que par des impuretés. Par des lavages très prolongés, même à l'eau chaude, la matière blanche ne s'élimine qu'incomplètement, celle de couleur brune persiste toujours⁽¹⁾.

Bref, ces trois échantillons, complètement lavés et séchés à l'étuve, ont été soumis à l'analyse, pour qu'elle révèle leur teneur en silicium libre. Voici les résultats⁽²⁾.

(1) Pourtant, après un traitement énergique et prolongé à l'eau bouillante et dessiccation ensuite, on constate que ces poudres présentent, à l'œil nu, un aspect marron foncé d'apparence homogène. Ce n'est pas une garantie de pureté; celles obtenues par les procédés de Gay-Lussac et Thenard ont même nuance. Il faut les examiner à l'aide du microscope pour s'apercevoir qu'elles sont souillées de grains hétérogènes en si grand nombre qu'ils constituent parfois la majeure partie du produit.

(2) La méthode d'analyse est décrite plus loin.

	N° 1. Tube en fer et agitateur en fer.	N° 2. Tube en verre et agitateur en fer.	N° 3. Tube en verre sans agitateur.
Silicium libre.....	22,81	41,58	54,21
Silice.....	12,32	11,18	16,13
Fer.....	9,16	6,18	2,93
Potassium.....	5,18	7,35	1,32
Eau et matière non dosée.	50,53	33,71	25,41
	100,00	100,00	100,00

Bien que mon intention première fût de connaître seulement la teneur en silicium libre, j'ai été ensuite amené à rechercher quantitativement la nature de certaines impuretés, comme le montre le Tableau précédent, puis qualitativement la composition de la partie non dosée ; on y trouvait de l'eau, de l'hydrogène, du fluor en quantités appréciables, assez souvent du carbone.

Recherche de l'eau. — Après avoir séché le silicium à l'étuve, comme l'indique Berzélius, il a suffi de le chauffer dans de petits tubes en verre bien secs, pour voir de l'eau se condenser dans leur partie froide. Ce corps, en effet, retient énergiquement l'humidité, ce qui s'explique par l'état de division dans lequel se trouve une poudre amorphe. On ne peut élever la température de l'étuve au-dessus de 100°, sans s'exposer à altérer le produit, les matières alcalines qui s'y trouvent réagissant sur le silicium à la faveur de la chaleur et de l'oxygène de l'air. Pour éliminer complètement cette eau, sans modifier l'état du corps, on l'a soumis à des lavages successifs à l'alcool et à l'éther et on l'a placé ensuite sous des cloches, dans le vide, en présence de l'acide sulfurique. Cette opération a permis de réaliser l'expérience suivante :

Recherche de l'hydrogène. — Une certaine quantité de la substance (0^{gr}, 900 environ) a été introduite dans un tube en verre parfaitement sec, lequel a été mis en coin-

munication avec une pompe à mercure. L'air ayant été chassé de l'appareil, ce qui a demandé une heure environ, on a chauffé doucement d'abord, pendant un quart d'heure, fortement ensuite : au rouge, le vide continuant à s'effectuer, un gaz a commencé à se dégager. Il a été recueilli et l'on a constaté qu'il présentait tous les caractères de l'hydrogène.

Recherche du fluor. — Il a suffi de traiter le corps à chaud par le bisulfate de potassium dans un tube en verre, pour s'apercevoir que ce dernier était fortement corrodé.

Présence du carbone. — Elle a été reconnue dans un grand nombre de poudres. En les chauffant dans un courant d'oxygène, elles dégageaient de l'anhydride carbonique en quantité très appréciable. Cette matière provient évidemment du potassium employé; ce métal est rarement exempt de carbone et, bien que l'on ait utilisé le plus pur fourni par le commerce, on s'est difficilement affranchi de cet élément étranger.

Tous ces faits montrent que la nature du silicium α ainsi obtenu varie avec la substance qui constitue le récipient, la manière dont se fait la réduction et la durée de cette dernière. Une autre cause qui intervient aussi, surtout dans la pureté et dans les rendements, c'est la façon dont on traite les produits de réaction. Lorsqu'on projette, dans l'eau froide, le contenu des tubes, ce dernier, qui renferme encore une grande quantité de potassium non utilisé, surnage à la surface du liquide, soutenu par les bulles d'hydrogène, qui se dégagent à la faveur du métal alcalin. Le gaz, en brûlant, enflamme ces différentes substances et facilite leur oxydation, de sorte que le produit s'appauvrit en silicium et s'enrichit en impuretés. Pour empêcher cette combustion, il faudrait éviter le contact de l'air pendant les lavages en maintenant le tout submergé au fond de l'eau tant que dure le dégagement gazeux.

Rien de plus variable, en définitive, que les rendements

et la composition du silicium obtenu par une telle méthode : deux préparations simultanées, effectuées dans des conditions identiques en apparence, nous ont fourni des résultats tout à fait discordants ⁽¹⁾.

SILICIUM β . — Dans la préparation de ce dernier, on s'est entouré de toutes les précautions indiquées par Berzélius pour l'avoir en plus grande quantité, c'est-à-dire que l'on a chauffé fortement la première variété dans un creuset couvert, afin d'éviter l'action de l'air, puis, après un traitement à l'acide fluorhydrique, la substance a été lavée et séchée.

On a vérifié que le corps ainsi obtenu ne brûlait pas, que ni l'acide fluorhydrique ni la potasse n'exerçaient d'action sur lui, que l'acide nitrofluorhydrique seul le dissolvait. Ainsi, en versant ce dernier dans une capsule de platine et en y projetant peu à peu cette poudre, on provoquait une réaction qui se traduisait par un échauffement de la masse et par l'apparition de vapeurs rutilantes; la liqueur se troublait, puis devenait parfaitement limpide au bout de quelques instants : l'attaque était terminée. On pouvait croire que, tout le silicium se dégageant ainsi à l'état de fluorure, le liquide évaporé ne devait pas laisser le moindre résidu; il n'en était rien. Si, en effet, avec des acides chimiquement purs, n'abandonnant rien après distillation, l'expérience était poussée jusqu'au bout, c'est-à-dire si l'on évaporait lentement cette liqueur claire, on trouvait, au fond de la capsule, un dépôt qui était loin d'être négligeable et qu'une nouvelle addition d'acide nitrofluorhydrique n'arrivait pas à détruire. Or le silicium pur, obtenu à haute température, qu'il soit amorphe ou cristallisé, disparaît sans laisser trace de corps solide lorsqu'il est traité de la même façon.

(1) Tous ces inconvénients étant connus, on a cherché à les éluder dans une dernière préparation; malgré cela, on a obtenu un corps dont la teneur en silicium n'atteignait pas 70 pour 100.

D'ailleurs, après avoir repris par l'acide fluorhydrique le produit de la calcination de la première variété, qui devait donner le silicium β , l'on ne retrouvait qu'un résidu insignifiant. Dans une première expérience, il était de 23 pour 100; dans une deuxième, de 11,59 pour 100; dans une dernière, enfin, il ne constituait que les 4,09 pour 100 du poids primitif. La poudre finale se composait d'un peu de silicium libre et de beaucoup d'impuretés.

Sainte-Claire Deville ⁽¹⁾ déclare que « les lavages les plus prolongés ne peuvent enlever toutes les matières étrangères, si bien qu'elles ont masqué, aux yeux des premiers chimistes qui se sont occupés de la question, MM. Gay-Lussac, Thenard, Davy, la véritable nature du silicium ». Nous étendrons son opinion au silicium de Berzélius et nous dirons que les lavages à l'eau, même bouillante, sont insuffisants pour éliminer toutes les impuretés qui existent dans ce corps.

CONCLUSIONS. — *Les modifications α et β du silicium ne sont pas des corps simples.*

Lorsqu'on fait agir le potassium sur le fluorure double de silicium et de potassium, il se produit une série de réactions analogues à celles indiquées par M. Moissan dans la préparation du bore par les métaux alcalins ⁽²⁾. Une grande partie du silicium naissant se combine au potassium en excès et au fer dans lequel on opère, ce qui entraîne une première perte de silicium libre. Lorsqu'on traite ensuite par l'eau le produit qui en résulte, une nouvelle quantité de ce métalloïde disparaît en s'oxydant et se combinant à la potasse, à la faveur de la chaleur dégagée par le métal alcalin, qui entre en combustion. Il s'ensuit que, tandis que la proportion de silicium libre diminue

⁽¹⁾ H. DEVILLE, *Annales de Chimie et Physique*, 3^e série, t. XLIX, p. 64.

⁽²⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 319.

de plus en plus, celle des impuretés, au contraire, augmente en proportion inverse. C'est à leur présence que le silicium α doit son activité : sa grande combustibilité, par exemple, aux siliciures d'hydrogène, de potassium, de fer, etc., sa solubilité dans l'acide fluorhydrique, à la silice et à certains siliciures qui le souillent.

Quant au silicium β , obtenu en chauffant fortement la variété α , il est facile de comprendre que, pendant la calcination, le silicium libre disparaissant de plus en plus, en s'oxydant à l'air, grâce aux matières métalliques qui s'y trouvent, on n'obtienne finalement qu'un produit dans lequel ce métalloïde aura fait place à des composés siliciés. L'acide fluorhydrique enlevant plus ou moins ces derniers, il ne restera finalement qu'une substance formée des différentes matières insolubles dans ce liquide et dues à des impuretés de toute sorte. Ainsi s'expliquent les faibles rendements en silicium β et l'obtention d'un corps différant du tout au tout des variétés préparées à haute température que nous étudierons dans la suite.

Enfin, le fluorure double de silicium et de potassium, qui, nous le verrons plus tard, est précieux dans la préparation du silicium cristallisé, ne convient guère quand il s'agit d'en extraire le silicium amorphe. Par suite de son énergie chimique, il ronge les parois des récipients ⁽¹⁾ et, comme la chaleur le rend facilement fluide, tout ce qui résulte de son attaque se diffuse constamment dans la masse et vient augmenter d'autant les matières étrangères ⁽²⁾. Aussi est-il peut-être préférable, lorsqu'on re-

⁽¹⁾ Pour s'en convaincre, il suffit de chauffer ce sel dans un creuset en terre, même à parois épaisses; il ne tarde pas à être percé.

⁽²⁾ Cet inconvénient n'existe pas pour le silicium cristallisé : la plupart des matières étrangères sont éliminées par le métal dissolvant (aluminium ou zinc), qui les rejette et n'entraîne que le silicium. De plus, c'est à cause de la fluidité du fluorure double que le métal se sépare très facilement.

cherche un silicium amorphe moins impur, de suivre la première méthode indiquée par Gay-Lussac et Thenard : faire agir un métal alcalin sur le fluorure de silicium simplement ; de plus, comme le potassium est souvent très impur, d'une part, et, puisque les recherches de Deville ont permis d'avoir le sodium dans un grand état de pureté, d'autre part, vaut-il encore mieux accorder la préférence à ce dernier réducteur. Dans tous les cas, les lavages prolongés, au moyen des différents acides, sont nécessaires, indispensables même ; on peut ajouter qu'une telle opération est délicate, sinon dangereuse, et qu'elle entraîne toujours un inconvénient inhérent à elle-même : l'emploi des métaux alcalins.

Bref, ces différents procédés ont toujours pour objet la réduction de composés fluorés ou chlorés du silicium. Or, il convient d'observer que les corps auxquels on s'adresse n'existent pas dans la nature ; ils ne sont que des intermédiaires. En réalité, pour avoir le silicium, il faut partir de la silice (produit naturel), la transformer en des produits secondaires, le chlorure, le fluorure simple ou le fluorure double, puis décomposer l'un quelconque d'entre eux. Il était intéressant de faire agir les réducteurs directement sur la silice.

CHAPITRE II.

ACTION DES RÉDUCTEURS SUR LA SILICE.

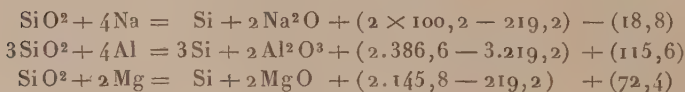
Depuis longtemps, on cherche à dédoubler la silice ; la plupart des essais ayant été infructueux, elle est considérée comme très difficilement réductible. Cependant M. Moissan ⁽¹⁾ a pu récemment lui enlever son oxygène en la traitant par le charbon au four électrique. Vu la forte chaleur produite par ce dernier, on obtient le silicium

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXX, p. 1393 ; année 1895.

fondu, de sorte que, pour mettre en liberté le même élément à l'état amorphe, on doit opérer à plus basse température.

Il est évident qu'en dehors du carbone, il n'y a pas à chercher de réducteur de la silice parmi les métalloïdes; on est donc amené à s'adresser aux métaux. Pour guider son choix, parmi ces derniers, il suffit de consulter les Tables thermochimiques de M. Berthelot. Grâce aux données fournies par MM. Troost et Hautefeuille⁽¹⁾ sur la quantité de chaleur dégagée par l'oxydation du silicium, il est facile de résoudre théoriquement la question.

Parmi les métaux usuels, les alcalins, l'aluminium, le magnésium se présentent comme étant capables de réduire la silice. On a, en effet,



La réduction par le sodium est faiblement endothermique, mais, comme le fait remarquer M. Ditte⁽²⁾, « à mesure qu'il se produit, l'oxyde de sodium ou soude se combine avec une partie de l'acide silicique non décomposé pour faire un silicate et celui-ci, formé avec dégagement de chaleur, rend la réaction exothermique ».

La réduction de la silice par un métal alcalin a été pratiquement tentée par certains chimistes. Davy⁽³⁾, en dirigeant des vapeurs de potassium sur cet oxyde amené au rouge blanc dans un tube en platine, voit apparaître une matière noirâtre qu'il n'étudie pas; il suppose que la silice

(¹) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Annales de Chimie*, 5^e série, t. IX, p. 75; année 1876.

(²) DITTE, *Traité de Chimie fondé sur les principes de la Thermochimie*, p. 198.

(³) DAVY, *Annales de Chimie*, 1^{re} série, t. LXXV, p. 148; année 1810.

a été désoxygénée. Gay-Lussac et Thenard ⁽¹⁾ introduisent du potassium au fond d'un tube en verre bien sec et le recouvrent de silice pure aussi sèche que possible. Ils chauffent d'abord cette dernière, et, lorsqu'elle se trouve au voisinage du rouge sombre, ils font passer le métal alcalin au travers en élevant suffisamment la température pour le volatiliser. Ils obtiennent un produit solide brun-noir faisant longtemps effervescence avec l'eau. Plus tard, Sainte-Claire Deville ⁽²⁾, utilisant l'action du sodium sur le verre, forme une substance noire, qui, chauffée violemment, fournit de petits globules gris d'acier de silicium fondu. Ce procédé ne donne encore pas le silicium amorphe.

Du reste, quels que soient les résultats acquis, j'ai éliminé cette classe de réducteurs pour les motifs suivants : il y a un grand inconvénient à manier un corps aussi divisé que le silicium amorphe, soit dans l'air, soit dans l'eau, en présence des métaux alcalins si prompts à se transformer en hydrates, corps qui attaquent ce métal-loïde avec une extrême violence. Il restait donc l'aluminium et le magnésium.

L'aluminium n'a pas été utilisé jusqu'à ce jour pour la préparation de cet élément à l'état amorphe. Dans un premier essai, l'on chauffait le métal dans un creuset en terre au four Perrot, jusqu'à ce qu'il devint complètement fluide. On l'en retirait ensuite et l'on projetait peu à peu sur ce liquide la silice en poudre bien fine et bien sèche, tout en agitant constamment la masse au moyen d'un bâton d'argile. La réduction s'effectuait, et, par l'agitation, les contacts se renouvelant sans cesse, elle devenait de plus en plus complète; l'ensemble prenait une teinte mar-

(¹) GAY-LUSSAC et THENARD, *Recherches physico-chimiques*, t. I, p. 333. Année 1811.

(²) DEVILLE, *Annales de Chimie*, 3^e série, t. XLIX, p. 68. Année 1857.

ron bien prononcée. Cependant, malgré la chaleur dégagée par la réaction, l'aluminium ne se maintenait guère liquide, le creuset se refroidissant extérieurement par rayonnement de ses parois et intérieurement par l'effet de la silice qu'il recevait. De plus, les contacts des deux substances réagissantes devenant de moins en moins intimes, tant par suite du silicium mis en liberté, d'une part, qu'à cause de l'alumine formée, d'autre part, ces deux corps s'interposant entre la silice et le métal, l'opération marchait de plus en plus mal et l'aluminium ne tardait pas à se solidifier. Si l'on remettait le creuset dans le four, le métal ne s'agglomérait plus; ses grains se trouvaient perdus dans la masse, étant isolés les uns des autres par les matières infusibles disséminées entre ses globules, et il devenait de plus en plus difficile de le faire agir sur une nouvelle quantité de silice. Finalement, par ce procédé, l'on obtenait bien du silicium amorphe, mais une grande partie du métal réducteur restait inutilisée; de plus, la réaction ne s'effectuant que petit à petit, le silicium mis en liberté s'altérait à mesure, par suite de son contact direct avec les gaz de l'atmosphère à une température élevée.

Pour éviter ces inconvénients, à l'aluminium fondu on a substitué le même corps réduit en poudre fine que l'on trouve facilement dans le commerce. On l'a lavé successivement à l'éther, à l'alcool et à l'eau afin d'enlever la matière grasse dont il est souvent imprégné; puis, après dessiccation, il a été mélangé à la silice pulvérulente suivant les proportions indiquées par la formule ci-dessus; enfin le tout a été chauffé soit dans des tubes en verre, soit dans des creusets en terre. La réaction s'est produite vers 800° avec une légère incandescence. Après refroidissement, on a retiré des vases une poudre marron-clair que l'on a traitée de la façon suivante. L'acide chlorhydrique a dissous le métal réducteur non entré en réaction; par

une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique concentré, l'alumine a été entraînée; puis, au moyen de l'acide fluorhydrique, la silice s'est finalement éliminée à l'état de fluorure. Des lavages à l'eau distillée et une dessiccation finale à l'étuve ont fourni le silicium amorphe ⁽¹⁾.

Cette méthode amène à de très bons résultats. Dans ce cas, en effet, tout le métal est utilisé; le silicium s'altère moins, la réaction étant simultanée dans toute la masse et, dès qu'elle est effectuée, le creuset pouvant être mis à l'abri des gaz du foyer et de ceux de l'atmosphère. Le procédé est donc avantageux, vu la facilité avec laquelle on se procure actuellement l'aluminium en poudre; toutefois, l'on n'obtient pas un silicium bien exempt de matières étrangères. La poudre d'aluminium, que livre le commerce, renferme encore un certain nombre de substances métalliques qui se combinent au silicium naissant et forment des composés qu'il est très difficile d'enlever complètement par les acides les plus énergiques. Ce n'est que le jour où le commerce fournira cette poudre dans un grand état de pureté que son emploi deviendra réellement pratique.

Pour l'obtention du silicium amorphe à un titre élevé, il vaut mieux faire usage du magnésium, qui peut être amené à un degré de pureté extrême par des distillations répétées. Il le faut en poudre, comme l'a utilisé M. Moissan pour une opération analogue : la préparation du bore amorphe pur par réduction de l'anhydride borique. Ce dernier a montré, en effet, que l'on peut trouver dans le commerce un magnésium en poudre ne contenant guère que 2 à 3 pour 100 de fer qui s'éliminent au moyen du barreau aimanté : c'est la substance employée dans les

(1) On peut encore obtenir le silicium *amorphe* en réduisant par l'aluminium en poudre (1 partie) le fluorure double de silicium et de potassium (6 parties) ou le fluorure double de silicium et de sodium. Mais le produit est plus impur.

appareils de photographie. Je vais exposer les résultats de l'étude de l'action de cet élément sur la silice.

Action du magnésium sur la silice. — Un certain nombre d'expérimentateurs, après avoir mis en évidence l'action efficace de ce métal sur la plupart des oxydes, ont été amenés à tenter la réduction de la silice par le magnésium.

Dès 1864, Phipson fait mention de cette fonction réductrice et Parkinson, en 1867, signale déjà la présence du siliciure et du silicate de magnésium dans les produits de réaction.

En 1889, M. Gattermann ⁽¹⁾ constate, à nouveau, avec quelle facilité ce corps agit sur la silice, tant artificielle que naturelle. En chauffant des mélanges de sable fin et de magnésium en poudre, il obtient des matières bleuâtres, frittées qui, projetées dans l'acide chlorhydrique, fournissent du gaz siliciure d'hydrogène spontanément inflammable et un résidu non attaqué; reprises par le zinc fondu, elles lui abandonnent du silicium cristallisé; traitées enfin, à des températures relativement basses, par le chlore, le brome et l'iode, elles forment les composés halogénés correspondants du silicium. Ce chimiste modifie les proportions de silice et de magnésium suivant la nature des substances qu'il se propose de mettre en liberté. Il est évident que, pour avoir une poudre dans laquelle puisse exister un excès de siliciure de magnésium, il convient de faire entrer en réaction une plus grande quantité de métal; dans le cas contraire, c'est la silice qui doit dominer. Dans un premier essai, il met en présence une partie de magnésium et 1 partie de sable; dans un second essai, il expérimente sur 4 parties de ce dernier et 1 partie de l'élément réducteur ⁽²⁾.

(1) GATTERMANN, *Berichte*, t. XXII, p. 186.

(2) Si l'on essaie, comme M. Gattermann, de dissoudre dans le zinc

Enfin, en 1890, M. Winckler ⁽¹⁾ publie un travail très important, dans lequel deux choses sont particulièrement étudiées : d'abord l'action directe du magnésium sur le silicium cristallisé, ensuite l'effet du même métal sur la silice. Ce dernier point seul nous intéresse pour le moment. Ce savant commence par vérifier que l'intensité de la réaction est la même, quelle que soit la nature de la silice employée (silice du verre, silice précipitée du fluorure ou du chlorure de silicium). Ensuite, il chauffe un mélange intime de 60 parties en poids (1 molécule) de silice et de 48 parties (2 atomes) de magnésium ; la chaleur, agissant seulement sur 0^{gr},2 du mélange contenu dans un tube à essai, produit des résultats dont il sera nécessaire de tenir compte dans les recherches ultérieures : une gerbe de feu jaillit de l'orifice du tube qui vole en éclats et dont le contenu est projeté avec violence. S'il place les deux corps sur une nacelle en porcelaine, dans un courant d'hydrogène, le vase ne se brise que s'il en renferme 5^{gr} ou plus ; pour des quantités plus faibles, il n'observe qu'une grande perte de substance par projection. De quelque façon que l'opération s'accomplisse, jamais la masse ne se montre homogène ; en certains endroits, elle présente un aspect bleuâtre ; en d'autres, elle a une couleur brune plus ou moins foncée. L'auteur estime qu'il s'est formé du silicium aux endroits où la chaleur de réaction a atteint le plus haut degré, tandis que, à une température plus basse, correspond la production de siliciure de magnésium. Ses expériences l'amènent à admettre, en outre que, non seulement le magnésium, mais encore son siliciure, est capable de réduire la silice. Enfin, comme,

le silicium mis en liberté, l'on n'obtient que des résultats plutôt négatifs, ce qui s'explique par ce fait que le métal dissolvant, quoique liquide, ne peut pénétrer dans la masse, cette dernière étant complètement infusible.

(1) WINCKLER, *Berichte*, t. XXIII, p. 2642.

en chauffant fortement un mélange de 60 parties (1 molécule) du même oxyde et de 28 parties (1 atome) de silicium, il n'obtient pas le protoxyde SiO , il en conclut que ce dernier composé n'existe pas.

Tous ces faits prouvent surabondamment la même chose : la silice est réduite par le magnésium ; c'est ce que nous apprenait la théorie thermochimique. Mais les produits de réduction, quels sont-ils ? Y trouve-t-on seulement du silicium libre ou du protoxyde de silicium, un siliciure ou un silicate de magnésium, ou bien un mélange de tous ces corps ? La théorie ne peut le dire ; les expériences ne sont pas concluantes.

A mon tour, j'ai voulu étudier la question dans le but de rechercher les conditions les plus favorables à la formation du silicium amorphe. Mais avant, j'ai tenu à fixer, d'une façon définitive, les circonstances dans lesquelles s'effectue la réaction, la nature des produits mis en liberté et les proportions suivant lesquelles ils apparaissent dans les différentes circonstances.

Les premières recherches qui ont été exécutées m'ont conduit à des résultats identiques à ceux signalés par M. Winckler ou par ses devanciers ; il se produisait des explosions violentes dans les tubes de verre où l'on effectuait la réduction, malgré qu'elle s'exerçât sur une très faible quantité de matière. On observait en outre que, plus l'échauffement était brusque, plus intenses étaient les projections ; si, au contraire, la température ne s'élevait que très lentement, il était facile de s'apercevoir qu'elles perdaient de leur violence. A la suite de ces remarques et après un certain nombre d'essais, il m'a semblé qu'il n'était pas possible d'attribuer de tels effets aux deux substances réagissantes elles-mêmes. Ils étaient plutôt le résultat de l'intervention d'un agent dont on ne tenait guère compte et dont la présence était pourtant manifeste dans toutes les expériences : c'était l'eau. Cette

dernière, retenue énergiquement par les deux corps pulvéreux, par la silice amorphe surtout, s'introduisait avec eux dans le tube où l'on expérimentait. Au moment où la réduction avait lieu, ce liquide était amené à l'état de vapeur en partie, en partie réduit par le magnésium avec formation d'hydrogène, et, comme elle était instantanée, les deux gaz faisaient explosion en même temps, de sorte qu'il suffisait d'une trace d'humidité pour entraîner hors du tube toute cette masse incandescente. Avec des précautions multiples, que je ferai connaître plus loin, il a été possible d'éliminer complètement cette cause, qui se présentait comme un obstacle très grand dans la poursuite de ces premiers travaux. Il était à prévoir, en effet, que, faute d'arriver à s'affranchir de ces explosions, toute recherche devenait inutile, les produits ultimes étant en quantité trop faible pour que leur étude amenât des résultats profitables. Cette première difficulté vaincue, rien n'a été plus facile que d'effectuer la réaction, non dans de petits tubes à essais, sur quelques décigrammes de matière, mais bien dans des creusets n° 12 ou n° 14, sur des mélanges de plusieurs centaines de grammes.

En second lieu, il importait de connaître exactement la nature de ces taches bleues, brunes ou blanches qui se formaient dans la plupart des cas. Pour cela, il a suffi de les isoler de la masse et de les soumettre séparément à l'analyse. Elle a montré que les premières correspondaient surtout à du siliciure de magnésium, les secondes à du silicium fondu, les dernières à de la silice à peu près pure. C'était des mélanges imparfaits auxquels on devait les attribuer. Il est facile de comprendre que, l'opération s'exerçant sur des matières qui restent infusibles et inertes aussi bien après la réaction qu'avant, il n'y a pas à compter sur l'agitation pour renouveler les contacts et faciliter la réduction; il faut que ces derniers soient intimement établis d'avance. A cet effet, le magnésium et sur-

tout la silice doivent se trouver à l'état de poudres aussi fines que possible et, au moyen du mortier, on doit les amener à constituer un mélange parfait, même lorsqu'on l'examine à la loupe. De la sorte, chaque grain de silice trouve à côté de lui le grain de magnésium capable de le réduire, l'opération s'effectue d'une façon uniforme dans l'ensemble de la masse et toute tache a disparu. S'il en est autrement, aux points où le métal réducteur domine, il y a production de siliciure de magnésium, d'où apparition de taches bleues; à ceux où il fait défaut, la réaction est nulle, on retrouve la silice formant tache blanche; aux endroits seuls où le magnésium existe en quantité nécessaire et suffisante, il y a mise en liberté de silicium pure et simple. En outre, contrairement encore aux idées de M. Winckler, il paraît plus naturel d'admettre que les endroits le plus fortement chauffés correspondent à la formation de siliciure de magnésium; ceux où la chaleur dégagée est moindre, à la mise en liberté du silicium. En effet, aux points où la température est la plus élevée, il y a deux phénomènes évidents : d'abord réduction de la silice, qui s'accomplit avec production de chaleur; ensuite combinaison du silicium naissant avec le magnésium en excès, cause d'un nouveau dégagement qui s'ajoute au précédent ⁽¹⁾. Les taches, de couleur brune, où se trouve le silicium libre, correspondent au premier seulement; celles de couleur bleue, contenant le silicium combiné au magnésium, se rapportent aux deux dégagements, en quelque sorte simultanés. D'où il suit que des mélanges imparfaits ont pour conséquence un échauffement inégal des différents points de la masse et la formation de produits hétérogènes. Des mélanges intimes, au contraire,

(1) Ce dernier est loin d'être négligeable; en combinant directement le silicium au magnésium, j'ai constaté la production d'une très vive incandescence qui se manifestait un peu avant que le mélange chauffé n'eût atteint la température du rouge.

donnent toujours, après réaction, une poudre d'une homogénéité parfaite.

La cause des explosions étant maintenant connue et pouvant être évitée, de même que celle des taches de nuances différentes et des dégagements de chaleur inégaux, il restait un dernier point à élucider : quelles sont les proportions de silice et de métal réducteur capables de donner les meilleurs résultats ? Puisque l'analyse a définitivement établi que les taches bleues, moins riches en silicium, contenaient du siliciure et qu'elles étaient la conséquence de la présence d'une certaine quantité de magnésium qui, ne prenant pas part à l'opération, s'emparait du métalloïde naissant, on est conduit de suite à éviter l'emploi d'un excès de ce dernier : la proportion de magnésium ne doit pas être portée au delà de la quantité nécessaire à la réduction de la silice. Par des recherches méthodiques, j'ai été ensuite amené à trois séries d'essais :

1° *La réaction est produite avec la quantité de magnésium strictement nécessaire à la réduction de la silice.*

— On fait réagir 48 parties en poids de magnésium (2 atomes) et 60 parties (1 molécule) de silice. Le mélange des deux substances pulvérisées est placé dans un creuset et introduit au four Perrot déjà porté au rouge. Au bout de deux minutes environ, une réaction très vive se manifeste. Après refroidissement, on trouve une matière brune tirant un peu sur le bleu, pulvérulente, que l'on détache très facilement. On l'amène à l'état de poudre fine et on la traite par les différents acides, comme il est indiqué plus loin. On constate que l'acide chlorhydrique l'attaque en dégageant quelques bulles d'un gaz spontanément inflammable.

Après lavages et dessiccation, on obtient une substance amorphe, pulvérulente, d'aspect général marron foncé, formée de grains parfois volumineux, très denses et très nombreux, et d'une poudre plus fine, plus légère, assez

rare. On sépare les deux produits par lévigation. La partie lourde, de couleur café, est composée de particules ternes parsemées çà et là de petits points brillants; le microscope fait voir que les premières sont le résultat de la soudure d'un certain nombre de masses élémentaires de silicium, provoquée par un commencement de fusion subie en certains points. Pour les seconds, cette dernière a été complète et leur a fait prendre la forme de petites sphères polies à la surface, ce qui explique leur éclat brillant.

Ce premier résultat montre qu'il se produit, en outre du silicium, une petite quantité de siliciure de magnésium et que l'énorme quantité de chaleur dégagée au moment de la réduction a pour effet de fondre la majeure partie du corps simple mis en liberté. Il faut donc éviter la formation du siliciure et modérer la réaction de telle sorte que la chaleur soit impuissante à entraîner la fusion du métal-loïde; deux choses que l'on obtiendra probablement en diminuant la proportion de métal réducteur, ce qui m'a conduit à une seconde série d'essais.

2° *La réaction est produite en présence d'un excès de silice.* — On évite ainsi la présence du siliciure de magnésium et, par conséquent, le dégagement de chaleur correspondant. De plus, la silice en excès absorbe, en s'échauffant, une certaine quantité de cette dernière. En augmentant graduellement les proportions de l'oxyde, on retirait des creusets une matière de plus en plus cendrée, s'agglomérant très facilement, de sorte que les traitements par l'acide chlorhydrique étaient rendus très pénibles. Plus difficiles encore et surtout plus longues étaient les attaques à l'acide fluorhydrique, vu l'énorme quantité de silice qu'il s'agissait d'enlever. Les rendements en silicium devenaient excessivement faibles et la poudre finale presque brune se montrait très impure.

Ces résultats s'expliquent très facilement encore. Le quartz pulvérisé du commerce, que nous utilisions, n'est

jamais exempt de matières étrangères; il contient, entre autres choses, du fer et de l'aluminium à l'état d'oxydes; il se charge, en outre, des différentes substances métalliques qui se détachent des appareils à broyer. Ces éléments hétérogènes ne restent pas indifférents pendant la réaction; ainsi l'oxyde de fer est réduit au même titre que la silice et les deux corps mis en liberté s'unissent pour former un siliciure. De plus, la plupart des impuretés sont profondément modifiées par la chaleur, de telle sorte qu'elles résistent ensuite aux traitements les plus énergiques par les acides. Pour ces raisons principales, la silice en excès a dû être éliminée; on l'a remplacée par de la magnésie.

3° *La réaction est produite en présence de magnésie.* — En additionnant les deux substances réagissantes de cette matière inerte, la température ne s'élève pas autant que dans le premier cas et, de plus, il y a moins à redouter l'introduction d'éléments étrangers, comme dans le second. En diluant convenablement le mélange, on parvient à éviter la formation du silicium fondu et celle du siliciure de magnésium. Après traitement par les acides, on obtient des rendements suffisants et un corps d'une grande pureté. Ce résultat a été appliqué à la préparation du silicium amorphe.

CHAPITRE III.

PRÉPARATION DU SILICIUM AMORPHE.

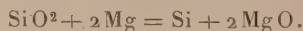
Quelques mots d'abord sur la nature des matières employées. Comme silice, j'ai recherché un corps qu'il fût très facile de se procurer dans le commerce et doué, en même temps, d'une pureté suffisante pour fournir un silicium à un titre élevé : c'est le quartz pulvérisé qui a été choisi. Il est utile de le soumettre à un lavage énergique aux acides afin d'éliminer certaines impuretés métalliques introduites par les appareils de pulvérisation. On reprend par l'eau jusqu'à réaction neutre, après quoi l'on sèche

fortement en portant au rouge dans le four Perrot. Sans cette précaution, il resterait encore de l'humidité dans la silice.

Le métal réducteur, ai-je dit, est le magnésium en poudre, employé pour certaines opérations photographiques. On a bien soin, comme le recommande M. Moissan, d'en éloigner le fer au moyen d'un barreau aimanté; enfin, on le dessèche à l'étuve en l'amenant graduellement à la température de 150° au moins.

Quant au troisième corps, la magnésie, celle du commerce m'a paru d'une pureté suffisante pour les préparations courantes. Il faut avoir la précaution de la calciner fortement quelques instants avant de l'incorporer aux substances réagissantes, non seulement à cause de l'humidité qui l'imprègne, mais encore afin d'en chasser le gaz carbonique dont elle se charge avec le temps. Une magnésie carbonatée présenterait deux graves inconvénients : l'anhydride carbonique se dégagerait brusquement au moment de la réduction et entraînerait le mélange hors du creuset, et d'une; en second lieu, étant réduit et par le magnésium et par le silicium, il abandonnerait du carbone qui se retrouverait ensuite soit à l'état libre, soit à l'état de siliciure. Les traitements ultérieurs n'arriveraient pas à éliminer cette impureté.

Les proportions suivant lesquelles on fait réagir la silice et le magnésium sont indiquées par la formule



A ces deux substances, on ajoute une quantité de magnésie égale au quart de leur poids total.

Ces trois poudres, bien fines et bien sèches, sont agitées dans un mortier chaud, de façon à être amenées à constituer un mélange aussi intime que possible. Lorsqu'il se trouve parfaitement homogène, ce dont on s'assure par un examen à la loupe, on le verse dans un creuset en terre

capable d'en contenir une quantité double, et on le recouvre d'une petite couche de magnésie. Comme, quelques précautions que l'on prenne, ces corps absorbent toujours une certaine quantité d'humidité durant la manipulation précédente, il est nécessaire, pour les dessécher complètement, de placer le creuset dans une étuve maintenue à une température de 300° à 400° . Pour opérer la réduction, il suffit ensuite d'introduire ce dernier, tout chaud, dans le four Perrot préalablement porté au rouge vif. Au bout de deux à trois minutes, la réaction se déclare. Elle se manifeste par un bruissement de quelques instants et par une incandescence de toute la masse qui est brusquement portée au rouge blanc. Quelquefois il y a distillation de quelques grammes de magnésium qui s'échappent entre les bords du vase et de son couvercle. Dès qu'elle est effectuée, on éteint le foyer ⁽¹⁾ et, aussitôt après, on retire le creuset qu'on laisse refroidir, hermétiquement fermé, à l'abri de l'air dans un endroit sec ⁽²⁾. Le four, rallumé et ramené au rouge vif, est prêt pour une nouvelle charge. On constate, qu'après la réaction, la matière a augmenté de volume, ce qui légitime l'emploi de creusets de grande dimension. La réaction se produit à la température de 540° mesurée à la pince thermoélectrique ⁽³⁾. Cette indica-

(1) Il importe d'éteindre le four et d'en retirer la masse dès que la réaction s'est accomplie. En effet, la matière, vu l'état de porosité dans lequel elle se trouve, est facilement traversée par les gaz du foyer et, comme elle est au rouge vif, ces derniers réagissent sur le silicium formé et tendent à le détruire. L'azote se combine avec lui pour former du siliciure d'azote, tandis que le gaz carbonique et la vapeur d'eau sont réduits et donnent du siliciure de carbone et de la silice.

(2) Il est avantageux de mettre les creusets à l'abri de l'air dès que la réaction s'est effectuée. En effet, s'ils restent plongés dans l'atmosphère, les gaz qui la constituent, absorbés peu à peu à travers les pores de ses parois, viennent se combiner au silicium et l'altérer à la faveur de la température élevée à laquelle il se trouve porté. Pour ces raisons les creusets étaient introduits dans des boîtes en tôle hermétiquement closes où ils se refroidissaient à l'abri de tout gaz.

(3) Pour mesurer la température de réaction, le dispositif suivant a

tion peut être mise à profit lorsqu'il s'agit de sécher le mélange; il suffit, après l'avoir longtemps laissé à l'étuve dans un creuset, d'introduire ce dernier, encore chaud, dans le four Perrot préalablement porté à sa température maxima et éteint au moment même. Par rayonnement, les parois de ce dernier échauffent graduellement la masse qui finit par perdre toute son humidité.

On peut aussi remédier à l'inconvénient que présente un grand creuset de trouver difficilement place dans un four de moyenne dimension. Il suffit de le remplacer par un récipient de même nature, mais plus petit, que l'on recouvre tout simplement d'un second renversé et percé d'un petit trou à sa base, laquelle peut émerger par l'orifice du couvercle du four. C'est ainsi que la plupart des chauffes étaient effectuées dans des creusets n° 14, munis d'un n° 12 comme couvercle. Chacun d'eux était chargé du mélange suivant :

Silice	180 ^{gr}
Magnésium	144
Magnésie.....	81

Il n'est pas nécessaire, non plus, que toute la masse soit amenée à sa température de réaction. On peut provoquer cette dernière très simplement en plaçant le mélange sur une assiette et en le recouvrant de poudre de magnésium.

été employé : une marmite en fonte renfermant un bain d'étain dans lequel plongeaient des tubes contenant les poudres réagissantes bien sèches, d'une part, et une pince thermoélectrique reliée à un galvanomètre, d'autre part. On élevait la température graduellement : dès que le bain arrivait au point où les matières pouvaient entrer en réaction, une vive incandescence se produisait dans les tubes. On notait, à ce moment, la déviation de l'aiguille du galvanomètre d'où l'on déduisait la température correspondante. La moyenne de cinq à six observations a donné 450°. Si l'on n'interposait pas de magnésie, la réaction se produisait à une température un peu plus basse (environ 10° au-dessous). Si, au contraire, l'on augmentait la proportion de cette substance, l'incandescence apparaissait à une température un peu supérieure à 450°.

Il suffit alors d'approcher une allumette enflammée : le métal brûle et la chaleur dégagée par la combustion de ce dernier amorce la réaction qui se continue et s'achève d'elle-même ; c'est l'affaire d'un instant.

Après refroidissement, on retire des creusets une matière parfaitement homogène de couleur marron clair, sans marbrures bleues ou brunes, poreuse et friable que l'on détache très facilement. Leurs parois internes sont devenues gris bleu, ce qui montre que l'action réductrice du magnésium s'est également exercée sur ces dernières. Si l'on veut obvier à cet inconvénient, on doit brasquer de magnésie l'intérieur des creusets ou bien rejeter les parties en contact avec elles. Il faut tenir compte enfin de l'action des gaz du foyer qui ont traversé ces mêmes parois et sont venus altérer les couches avoisinantes. Pour avoir le silicium le plus pur, il sera nécessaire d'écarter ces dernières et de prélever seulement la partie qui occupe le milieu. On procède ensuite aux traitements acides.

1° *Traitement à l'acide chlorhydrique.* — On projette d'abord la poudre dans l'acide chlorhydrique. Si, avant la réaction, le mélange était bien intime, il ne se dégage que peu ou pas de gaz spontanément inflammable sous l'action de cet agent ; donc, la formation du siliciure de magnésium peut être considérée comme négligeable. Lorsque toute attaque a cessé, on décante sur toiles, on lave et l'on sèche ; le magnésium et la magnésie sont éliminés.

2° *Traitement à l'acide fluorhydrique.* — Le résidu de l'opération précédente est projeté peu à peu dans une capsule de platine contenant de l'acide fluorhydrique froid. Il se forme une sorte de bouillie qui boursoufle et augmente de volume par suite de la grande quantité de gaz formée ; dans les premiers moments, des fumées blanches se dégagent. Au bout de quelques heures, l'écume est tombée, on décante et l'on reprend par le même liquide porté à 100° au bain-marie. Cette attaque doit se faire

dans une grande capsule de platine à bords évasés ⁽¹⁾. De temps en temps, on laisse refroidir et déposer le silicium ; on décante, on renouvelle l'acide, et l'on chauffe à nouveau. Enfin, avant de laver à grande eau, on fait disparaître les dernières traces de silice qui pourraient être dissoutes à la faveur de l'acide fluorhydrique, en décantant ce dernier et le remplaçant par de l'acide pur, deux ou trois fois de suite. Ce liquide agit sur la silice et sur les impuretés apportées par les matières premières. Le premier corps passe à l'état de fluorure de silicium qui se dégage, les siliciures métalliques sont peu ou prou transformés en fluorures qui restent. Après ce traitement, le corps plus ou moins pâteux qui en résulte est projeté dans de grandes capsules d'ébonite ⁽²⁾ contenant de l'eau froide. Le silicium amorphe se dépose peu à peu ; on décante et l'on renouvelle les eaux de lavage jusqu'à ce qu'elles ne soient plus acides ; finalement on jette le tout sur des toiles et l'on sèche.

3° *Traitement à l'acide sulfurique.* — Le résidu ainsi obtenu est projeté peu à peu dans une capsule en platine contenant de l'acide sulfurique concentré et froid ; il se manifeste parfois une violente attaque. Lorsqu'elle a cessé, on chauffe pendant plusieurs heures à la température d'ébullition de cet acide. Les fluorures métalliques sont graduellement transformés en acide fluorhydrique qui se dégage et en sulfates qui restent. Après un certain temps

(¹) Au commencement de ces recherches, l'opération s'effectuait dans une cornue de platine munie d'un réfrigérant à reflux, qui avait pour rôle de condenser et de ramener dans la cornue les vapeurs d'acide fluorhydrique. Mais ce dernier, en retombant, rencontrait le fluorure de silicium dégagé, se combinait avec lui et retournait dans la cornue à l'état d'acide fluosilicique qui gênait considérablement.

(²) Il est évident que si le corps était lavé dans des vases en verre ou en porcelaine, l'acide fluorhydrique dont il est imprégné attaquerait ces substances en donnant de la silice et il faudrait tout recommencer.

d'ébullition, la capsule est abandonnée au refroidissement et son contenu additionné d'eau; puis on chauffe à nouveau afin de faciliter la dissolution des sulfates anhydres formés au sein de l'acide sulfurique concentré. On décante, on lave à fond et l'on sèche : les matières métalliques sont éliminées.

Souvent une seule attaque à l'acide fluorhydrique puis à l'acide sulfurique est insuffisante pour enlever complètement la silice et les matières métalliques. Il faut alterner plusieurs fois les traitements avec ces deux liquides. De plus, comme certains sulfates anhydres, engendrés au milieu de l'acide concentré et s'hydratant ensuite très difficilement, refusent parfois de se laisser dissoudre par l'eau, il a paru prudent de reprendre la poudre par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, après chaque traitement par l'acide sulfurique. Finalement, il ne reste plus qu'à laver énergiquement le silicium à l'eau chaude et qu'à le sécher à l'étuve. Pour qu'il soit absolument privé d'eau, il suffit ensuite de le chauffer dans des tubes de verre, en présence de l'hydrogène, jusqu'au voisinage du rouge.

Après ces opérations, on obtient une poudre de couleur marron, parfaitement homogène. Parfois, surtout lorsque les charges ont été trop fortes ou les mélanges imparfaits, on découvre, à l'œil nu, des grains brillants, très fins et d'autres plus volumineux, de nuance très foncée. Au microscope, ils présentent des formes bizarres. C'est la chaleur dégagée par la réaction qui, plus intense vers le milieu du creuset, leur a fait subir un commencement de fusion qui a eu pour effet de les polir en certains points et de les souder en d'autres. Si l'on désire les éliminer, on les sépare par lévigation; si l'on tient à les éviter totalement, on augmente la proportion de magnésie.

En opérant sur les matières premières et dans les conditions spécifiées plus haut, on obtient facilement un silicium titrant 96 à 97 pour 100. On n'y trouve comme im-

puretés ni siliciure ni silicate de magnésium. Quelquefois on y rencontre un peu de fer et d'alumine ; ils sont apportés soit par la silice, soit par le magnésium employés ; enfin, on y remarque la présence du siliciure de carbone et du siliciure d'azote amorphes, provenant de l'action des gaz du foyer. Il est permis d'admettre que ces dernières impuretés, en raison de leur inertie, ne peuvent généralement pas modifier les propriétés chimiques du silicium amorphe, aussi le croyons-nous apte à répondre, même dans cet état, à la plupart des besoins. Certaines opérations toutefois, la détermination de ses constantes physiques, par exemple, ou encore l'évaluation de certaines données numériques, exigent un titre plus élevé.

Pour obtenir un silicium amorphe plus pur, l'on n'a eu qu'à faire servir à sa préparation, des substances absolument exemptes de matières étrangères. Ainsi, au quartz pulvérisé du commerce, était substituée la silice précipitée, obtenue en décomposant le fluorure de silicium par l'eau. Non seulement les impuretés de cette roche étaient évitées, mais encore les matières métalliques qui pouvaient s'y introduire au moment de la pulvérisation. Le magnésium utilisé se trouvait dans un état de pureté extrême ; on s'était assuré par l'analyse que ni le fer ni le charbon ne le souillaient. Quant à la magnésie ordinaire, elle avait été rendue chimiquement pure par les procédés couramment suivis. Il fallait enfin éluder l'action nuisible des gaz du foyer. A cet effet, le four Perrot était rejeté comme source de chaleur et, à sa place, on utilisait la grille à gaz. L'opération avait lieu dans un tube en verre de Bohême de fort calibre, dont les parois intérieures étaient enduites d'une couche de magnésie en pâte rendue complètement sèche avant l'expérience. Cette sorte de récipient chargé, sur une partie de sa longueur seulement, du mélange aussi sec que possible, était posé sur la grille et mis en relation avec un

appareil fournissant de l'hydrogène pur et sec. On élevait graduellement la température de façon à entraîner, par le courant gazeux, les traces de vapeur d'eau retenues par les poudres. Au bout d'une heure environ, le tube était porté rapidement à la température de réaction du mélange. Après refroidissement, le produit subissait les traitements des différents acides purs, comme il a été indiqué ci-dessus. Ce mode opératoire a fourni une poudre amorphe dont la teneur en silicium oscillait entre 99,40 et 99,60 pour 100.

Conclusions. — En chauffant un mélange de silice et de magnésium en poudre et en amortissant la réaction par l'addition de magnésie, on peut obtenir, après traitement par les acides, le silicium amorphe dans un grand état de pureté.

CHAPITRE IV.

PROPRIÉTÉS DU SILICIUM AMORPHE.

Propriétés physiques. — Le silicium amorphe, extrait de la silice au moyen du magnésium, est un corps pulvérulent, s'attachant à toute substance humide ou rugueuse. Il est de couleur marron, comme le bore obtenu en réduisant l'anhydride borique par le magnésium, mais il en diffère en ce qu'il présente une nuance un peu plus claire. Le silicium α de Berzélius, préparé au moyen du fluorure double de silicium et de potassium, est d'un brun foncé; la variété β possède une couleur encore plus sombre.

Il absorbe très rapidement l'humidité, et même il faut le chauffer jusqu'au voisinage du rouge pour l'en débarrasser complètement. On sait que celui de Berzélius change de nuance et s'altère lorsqu'on le chauffe. Sa densité moyenne à 15° est de 2,35. Il fond très facilement à la forge et même dans un four à réverbère muni d'un bon tirage; il suffit de prendre les plus grandes précautions pour éviter l'action des gaz du foyer. Au four électrique, on le volatilise très rapidement. Si l'on opère dans un

creuset, le silicium, en distillant, rencontre les électrodes de charbon fortement rougies par le courant qu'elles amènent, se combine avec elles et vient former des champignons verdâtres constitués par de beaux cristaux de siliciure de carbone. Si l'on fait la même opération dans un tube, le silicium volatilisé vient se condenser sur les parties froides.

Comme le carbone, il est soluble dans un grand nombre de métaux en fusion. Dans certains cas, il y a simple dissolution; ainsi il suffit d'agiter ce silicium amorphe avec de l'aluminium, rendu liquide par la chaleur, pour obtenir un culot qui, traité par les acides, abandonne du silicium cristallisé ⁽¹⁾. Dans d'autres, il y a combinaison; nous en reparlerons plus loin.

Propriétés chimiques. — La chaleur ne modifie pas son état. Ainsi a-t-on pu le chauffer impunément à des températures de plus en plus élevées, soit dans le vide, soit en présence de gaz inertes : ses caractères sont restés les mêmes. Sa couleur n'a point varié, de même que toutes ses autres propriétés; la poudre paraissait un peu plus tassée et c'était tout. Or, on sait que le silicium de Berzélius, après une forte chauffe, perd un certain nombre de ses propriétés actives; ainsi, il devient indifférent à l'action de l'oxygène et n'est plus attaqué par la potasse; celui-ci, au contraire, continuait à brûler dans ce gaz et à se dissoudre dans les solutions alcalines. Qu'il en soit ainsi, il n'y a pas à s'en étonner; ce silicium, en effet, a déjà subi, au moment de sa mise en liberté, l'effet d'une chaleur très forte puisque certain de ses grains ont atteint leur point de fusion; il n'y a donc pas de raison pour que cette action répétée produise un nouveau résultat. Ce qui peut surprendre, au contraire, c'est que ce métalloïde, venu dans de

(1) Le zinc en fusion dans lequel on projetait le silicium amorphe n'a pas donné le même résultat; son culot ne renfermait pas de silicium.

telles conditions, sous une température que ni le silicium cristallisé dans le zinc, ni le silicium cristallisé dans l'aluminium, ni même le silicium amorphe β n'ont pas eue à subir, soit doué d'une activité plus grande que ces derniers. C'est ce fait, constaté bien avant l'analyse des autres variétés et joint à un certain nombre d'autres plus singuliers encore, qui m'a amené à soupçonner la pureté des deux corps obtenus par Berzélius.

Le fluor attaque le silicium avec incandescence dès la température ordinaire. Pour le savoir, je me suis contenté de faire arriver un courant gazeux sur le métalloïde placé sur une lame de platine; ce dernier s'est enflammé sur-le-champ et a brûlé en produisant des fumées blanches dues au dégagement de son fluorure.

Dans le chlore, cet élément s'enflamme à la température de 450° (¹). Pour cette opération, le silicium était placé sur une nacelle, dans un tube en verre de Bohême traversé par le gaz réagissant; si le courant était rapide, le chlorure de silicium formé étant promptement entraîné, l'incandescence se maintenait jusqu'à combustion complète du silicium qui avait lieu très rapidement; au bout de quelques instants, il ne restait plus rien dans la nacelle.

Dans le brome, la combustion du silicium ne commence que vers 500° . Elle a encore lieu avec incandescence et si, comme pour le chlore, afin d'entraîner rapidement le bromure de silicium, on fait passer très vite la vapeur de brome, l'incandescence persiste jusqu'à disparition complète du silicium.

(¹) Cette température et les suivantes ont été déterminées au moyen d'un bain d'étain dans lequel plongeait une pince thermoélectrique et un tube à gaz en U pénétrant dans le liquide par la courbure et à l'intérieur de laquelle se trouvait le silicium. On faisait passer un courant de chlore sec dans le tube et l'on chauffait le bain graduellement. Lorsque le silicium s'enflammait, on notait la déviation du galvanomètre correspondante, d'où l'on déduisait la température.

L'iode, passant en vapeurs sur le silicium chauffé plus ou moins fortement, n'a pas produit d'incandescence apparente; il est vrai que les vapeurs épaisses dont le tube était rempli pouvaient masquer cette dernière.

L'oxygène dilué de l'air, ou bien l'oxygène pur, ont donné des résultats très intéressants. Ils sont en complète discordance avec les propriétés attribuées jusqu'ici à ces corps. Ainsi, ce silicium ne prend pas feu, comme la variété α , lorsqu'on le chauffe dans un tube en verre horizontal, ouverts aux deux bouts. On peut l'introduire dans un creuset évasé en porcelaine et le porter, en présence de l'air, à la température la plus élevée du chalumeau : il ne devient pas incandescent; donc, il diffère de la première variété. Il ne ressemble pas non plus au silicium β ; en effet, si l'on chauffe brusquement, ou mieux si l'on commence par porter le même creuset au rouge vif et si l'on projette la poudre de silicium dans ce dernier, chacun de ses grains devient étincelant durant un instant, comme lorsqu'on laisse tomber cette poudre sur la flamme d'un bec de Bunsen. Cette incandescence ne peut être attribuée qu'à une combustion incomplète. Pour s'en assurer, on l'a chauffé fortement dans un creuset en porcelaine taré; après la chauffe, il avait une teinte moins foncée, la surface en contact était visiblement plus blanche, il augmentait de poids. Il s'était formé de la silice qu'on enlevait par l'acide fluorhydrique et le résidu, pesé sur filtre taré, donnait un poids de silicium inférieur au poids primitif. Après l'action de l'air, l'augmentation de poids était d'environ 10 à 20 pour 100 suivant la durée de chauffe. On en tire cette conclusion : le silicium amorphe, chauffé au contact de l'air, s'oxyde superficiellement; il n'y a incandescence brusque et passagère que si l'échauffement est instantané. La combustion n'a lieu qu'à la surface des particules, parce que la silice formée infusible enveloppe chaque grain d'un revêtement qui empêche son contact

avec le gaz comburant. Et, ce qui le prouve encore, c'est l'expérience effectuée dans les conditions suivantes :

Si l'on chauffe le silicium dans l'oxygène pur, les résultats deviennent tout à fait concluants. Vers 400° , il prend feu, il continue à brûler en produisant un éclat éblouissant et la chaleur dégagée est telle que la silice fond et se moule en se figeant sur les parois des récipients dans lesquels on opère. Si le courant d'oxygène est suffisamment rapide et si la matière est bien divisée, la combustion du silicium peut être complète. On sait que la variété β de Berzélius, produite à haute température, ne s'enflammait ni dans l'air, ni dans l'oxygène; d'après ce chimiste, elle n'éprouvait aucune altération lorsqu'on l'exposait à la flamme du chalumeau. Ces divergences ne s'expliquent que par le manque de pureté de son corps (1).

Le soufre se combine au silicium, avec incandescence, vers 600° . Il se forme un sulfure blanc et amorphe qui, en présence de l'humidité de l'air, se décompose rapidement en répandant l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

L'azote n'agit pas au-dessous de 1000° . A une température supérieure, il attaque le silicium et donne un azoture amorphe. Pour réaliser une telle combinaison, il suffit de

(1) Pour effectuer la combustion du silicium, il suffit de le placer sur une nacelle dans un tube en verre de Bohême, traversé par un fort courant d'oxygène sec et de chauffer rapidement le tout sur une grille à gaz. Il ne tarde pas à devenir incandescent et à continuer à brûler si le courant est suffisant. On peut encore, dans un cours, faire arriver un courant rapide d'oxygène bien sec au fond d'un creuset de porcelaine évasé, au moyen d'un petit tube recourbé. Le vase est chauffé par un fort bec de gaz, de façon à être maintenu à la température à laquelle le métal-loïde peut prendre feu. On projette de temps en temps du silicium dans le creuset : il s'enflamme brusquement et sa combustion produit une incandescence éblouissante qui persiste un certain temps. Dans ce cas, l'expérience réussit toujours parce que, le silicium étant soumis à un échauffement brusque, la combustion commence sur l'ensemble de la masse en même temps et dégage assez de chaleur pour fondre la silice et mettre à nu les particules sous-jacentes dont la combustion devient ainsi possible.

faire passer de l'azote pur et sec dans un tube en porcelaine chauffé dans un four à réverbère et contenant une nacelle chargée de silicium. Pour reconnaître l'azoture, la poudre retirée de la nacelle était chauffée avec de la potasse caustique : il se dégageait du gaz ammoniac facile à caractériser.

Le phosphore et l'arsenic, chauffés avec lui, distillent mais ne l'attaquent pas.

Le carbone agit à la forge et mieux au four électrique et donne le siliciure parfaitement cristallisé décrit par M. Moissan. Le bore, chauffé dans les mêmes conditions, produit une attaque analogue.

L'hydrogène et chacun des métaux méritent une mention spéciale. Le premier n'a pas d'action sur le silicium. Pour le voir, il a suffi de faire passer un courant de gaz pur et sec dans un tube contenant une nacelle remplie de silicium et muni, à son orifice de sortie, d'un autre tube recourbé plus petit plongeant dans l'acide sulfurique concentré. En élevant la température graduellement jusque vers 1000° , il n'y a pas eu d'absorption ; de plus, la nacelle, pesée après l'opération, avait conservé le même poids qu'avant. Quant aux métaux, certains ne se combinent pas avec le silicium, d'une façon stable du moins, quelle que soit la température à laquelle on les porte ; d'autres agissent dans les foyers dont on dispose généralement dans les laboratoires ; quelques-uns, enfin, exigent le four électrique pour donner des composés cristallisés. L'action de tous ces éléments est suffisamment intéressante pour qu'on lui consacre un Chapitre spécial. Je me contenterai, pour le moment, d'indiquer l'expérience suivante, facile à réaliser dans un cours : chauffer, dans un tube à essai, un mélange intime et bien sec de silicium et de magnésium en poudre ; avant le rouge, on obtient une vive incandescence, qui est le résultat de la formation d'un siliciure de magnésium. Ce dernier, projeté dans l'acide

chlorhydrique concentré, donne de l'hydrogène silicié, spontanément inflammable.

L'acide fluorhydrique, gazeux et sec, attaque facilement le silicium. Pour l'avoir complètement exempt d'humidité, on l'a préparé en décomposant le fluorhydrate de fluorure de potassium dans une cornue en platine; on l'a ensuite fait passer dans un tube de même nature, légèrement chauffé, contenant le silicium. Il s'est produit une attaque très énergique et il s'est dégagé un gaz qui prenait feu à l'orifice de sortie du tube et qui répandait à l'air des fumées blanches dues au fluorure de silicium.

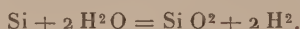
L'acide chlorhydrique gazeux et sec l'attaque au rouge naissant; l'action est plus lente. En opérant comme précédemment, mais dans le verre, il a été facile de constater qu'il se formait un gaz qui, amené sur la cuve à eau, se décomposait en produisant de la silice et de l'hydrogène. L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique, gazeux et bien exempts d'humidité, ont fourni les mêmes résultats.

L'hydrogène sulfuré bien desséché, passant à travers un tube dans lequel se trouve du silicium et chauffé graduellement jusque vers 400° ou 500°, ne donne lieu à aucun effet appréciable.

L'ammoniaque sèche est décomposée très lentement au rouge; tandis que l'hydrogène se dégage, l'azote se fixe sur le silicium pour donner un azoture. Pour constater ces faits, on a opéré de la façon suivante: sur la grille à gaz, on a placé un tube en verre de Bohême contenant une nacelle dans laquelle se trouvait le silicium. Le gaz ammoniac arrivait par une extrémité du tube; par l'autre extrémité, ce dernier communiquait avec un petit barboteur à potasse qui était, lui-même, muni d'un tube de dégagement débouchant dans la cuve à mercure, au-dessous d'une éprouvette remplie de mercure surmonté d'une petite colonne d'eau. Le tube et la partie supérieure du barboteur étant remplis de gaz ammoniac, on chauffait la na-

celle. Il arrivait un moment où ce corps était attaqué et le gaz qui résultait de cette action arrivait au haut de l'éprouvette avec l'ammoniaque non décomposée. Cette dernière se dissolvait dans l'eau, tandis que l'autre substance gazeuse, étant insoluble, déprimait la colonne liquide. On la faisait brûler et l'on constatait qu'elle présentait tous les caractères de l'hydrogène. La présence de l'azote fixé sur le silicium était décelée au moyen de la potasse caustique.

L'eau en vapeur, passant sur le silicium contenu dans un tube de porcelaine, est décomposée au rouge cerise; l'oxygène se porte sur le silicium en donnant de la silice et l'hydrogène se dégage. L'on a



La décomposition est continue mais lente; elle ne s'accélère pas lorsqu'on élève la température. Cela provient de ce que la silice formée entrave de plus en plus le contact.

Le gaz sulfureux, passant sur le silicium contenu dans une nacelle placée dans un tube chauffé, même au voisinage de 1000°, se trouve encore à une température insuffisante pour être réduite. On a constaté, pour cela, qu'il ne se formait pas de dépôt de soufre du côté de la sortie du gaz. Il est possible que les deux éléments constitutants de ce corps : le soufre et l'oxygène, se soient fixés l'un et l'autre sur le silicium, toutefois ce dernier n'avait pas sensiblement varié de poids après l'expérience.

L'oxyde azoteux (Az^2O) et l'oxyde azotique (AzO) produisent une attaque lente vers 800°; il y a fixation de leur azote et de leur oxygène, que l'on décèle comme dans les cas analogues cités plus haut. Si l'échauffement est brusque, il y a incandescence. Ainsi, avec l'oxyde azoteux, on peut produire les mêmes combustions vives qu'avec l'oxygène.

L'anhydride phosphorique est réduit, avant le rouge,

avec incandescence ; si l'on opère dans un tube à essai, on retrouve, après l'expérience, le phosphore condensé dans la partie froide du tube. On a donc la réaction



Les composés oxygénés de l'arsenic et de l'antimoine donnent des résultats identiques.

L'anhydride carbonique est amené à l'état d'oxyde de carbone entre 800° et 1000°. Pour le constater, on faisait passer le gaz dans un tube chauffé contenant le silicium. La sortie du tube était en relation avec un barboteur à potasse qui retenait le gaz carbonique et laissait passer l'oxyde de carbone, que l'on dirigeait dans une éprouvette. Le gaz, recueilli dans cette dernière, brûlait en produisant une flamme bleue.

L'oxyde de carbone, passant sur le silicium chauffé au four à réverbère, vers 1000°, n'est pas encore attaqué d'une façon bien appréciable.

L'anhydride borique a pu être chauffée au rouge vif avec ce métalloïde sans montrer trace de réduction.

Aucun acide dissous ou liquide, agissant isolément, n'attaque le silicium amorphe : ni l'acide chlorhydrique bouillant, ni l'acide azotique fumant porté à l'ébullition, ni l'acide sulfurique concentré et bouillant, ni l'eau régale à chaud, *ni l'acide fluorhydrique concentré maintenu à 100° avec lui*. Il était nécessaire d'être fixé sur l'action de ce dernier surtout ; ce silicium étant combustible dans l'oxygène, comme la variété α de Berzélius, on pouvait croire que l'analogie se poursuivrait vis-à-vis de l'acide fluorhydrique. En outre, pour certains autres de ces liquides, l'action est mal connue ou douteuse. Le plus sûr et le plus simple en même temps consistait à effectuer des essais sur la substance exactement pesée. Le même échantillon subissait, deux heures durant, trois attaques successives de la part de l'acide que l'on voulait éprouver. Le

résidu de la première opération, après lavage et dessiccation, était repris par la même quantité de liquide et soumis à la seconde, puis à la troisième attaque. Voici les résultats :

	1 ^{re} attaque.	2 ^e attaque.	3 ^e attaque.
		^{gr}	^{gr}
Acide chlorhydrique.....	Pris : 0,3860	0,3290	0,2715
	Retrouvé : 0,3880	0,3320	0,2730
Acide azotique fumant.....	Pris : 0,5170	0,4645	0,4295
	Retrouvé : 0,5175	0,4650	0,4290
Acide sulfurique concentré.	Pris : 0,5475	0,4870	0,4440
	Retrouvé : 0,5455	0,4865	0,4425
Acide fluorhydrique.....	Pris : 0,4305	0,3650	0,3005
	Retrouvé : 0,4295	0,3615	0,2990
Eau régale ⁽¹⁾	Pris : 0,5285	0,4460	0,4115
	Retrouvé : 0,5280	0,4460	0,4110

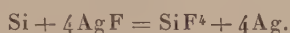
Sauf l'acide chlorhydrique que l'on faisait bouillir et l'acide sulfurique que l'on maintenait au voisinage de sa température d'ébullition, les autres étaient chauffés au bain-marie seulement. Chacune des trois attaques était effectuée avec le même volume de liquide : 30^{cc}. L'acide fluorhydrique était préparé au moyen du fluorhydrate de fluorure de potassium pour qu'il ne laissât aucun résidu. Enfin, le poids final du silicium était évalué sur filtre taré.

L'action combinée de deux acides ou bien d'un acide et d'un autre corps est souvent efficace. Ainsi, un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique agit sur lui, comme l'avaient déjà constaté Gay-Lussac et Thenard sur leur corps : l'attaque s'effectue à la température ordinaire avec un grand dégagement de chaleur, production de vapeurs rutilantes et de fluorure de silicium ; de sorte que, si l'on évapore à siccité le contenu de la capsule de pla-

(¹) L'eau régale m'avait paru produire une attaque et donner de la silice, surtout à chaud ; ces pesées montrent qu'il n'en est rien.

tine, rien ne reste dans cette dernière. L'acide fluorhydrique mélangé à un autre oxydant, le nitrate ou le chlorate de potassium, par exemple, agit de même avec violence; l'acide azotique, additionné d'un composé fluoré, tel que le fluorure de potassium, produit un effet analogue.

Beaucoup de fluorures sont décomposés, un certain nombre avec incandescence. Ainsi le fluorure d'argent est réduit bien avant le rouge avec production d'une lumière vive; il se forme du fluorure de silicium facile à mettre en évidence, et l'argent, rendu libre, se retrouve en petits grains fondus. On a



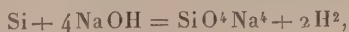
Il en est de même des fluorures de zinc, de plomb, etc. Le fluorhydrate de fluorure de potassium est attaqué avec énergie; il y a dégagement d'hydrogène



Certains chlorures, bromures et iodures métalliques sont décomposés par le silicium de la même façon; exemple : divers chlorures des métaux lourds.

La plupart des oxydes sont réduits; un grand nombre avec incandescence et à des températures relativement basses. Tels sont, par exemple, les oxydes de mercure, de cuivre, de plomb, de bismuth, d'étain, de fer, de manganèse, etc. Il suffit de chauffer le mélange des deux corps sur le bec de Bunsen, dans des tubes à essais, pour vérifier le fait. Un certain nombre de sulfures subissent une décomposition analogue.

Les hydrates alcalins sont attaqués avec énergie. Si l'on prend du silicium amorphe et si on le mélange avec un alcali caustique (potasse, soude, etc.), il suffit de chauffer à peine pour qu'il y ait incandescence. Il y a formation de silicate alcalin et d'hydrogène qui prend feu. On a



avec la soude, par exemple. Si l'alcali est en solution, il y a attaque énergique, même à froid, avec dégagement du même gaz. La liqueur ammoniacale ne produit aucun effet. On sait que la variété β résistait à l'action des alcalis.

Les carbonates alcalins, secs et fondus avec lui, sont réduits avec incandescence; il y a production d'oxyde de carbone que l'on voit brûler avec une flamme bleue et de silice qui se combine avec l'alcali pour former du silicate alcalin fusible.



Leur solution agit aussi sur ce métalloïde et le fait disparaître peu à peu à l'état de silicate alcalin qui se dissout.

Certains sels sont réduits de même par le silicium; tels sont le sulfate de plomb, le phosphate de calcium, dont la décomposition s'effectue avec incandescence.

Les oxydants tels que le chromate de plomb, le bichromate de potassium, cèdent leur oxygène avant le rouge, avec explosion et incandescence. Quelques-uns n'agissent que très difficilement. Ainsi, l'on peut projeter du silicium sur du chlorate de potassium en pleine décomposition sans qu'il y ait attaque; mais cette dernière se produit, et même avec incandescence, si l'on chauffe brusquement un mélange intime des deux corps. Ce fait s'explique très facilement maintenant que l'on connaît la température de combustion du silicium dans l'oxygène. Le chlorate se décomposant vers 350° , au moment où il abandonne son oxygène, le métalloïde n'y peut brûler, la température étant trop basse: lorsqu'on atteint le voisinage de 400° , le gaz fait défaut. En élevant brusquement la température en un point, la surchauffe qui en résulte permet d'atteindre et même de dépasser 400° avant que tout l'oxygène se soit dégagé. L'azotate de potassium ne paraît pas

agir par lui-même : si l'on chauffe le mélange des deux corps, il n'y a pas attaque; toutefois, si l'on élève la température de façon à atteindre le voisinage de son point de décomposition, il y a une vive incandescence. Ce sont donc les produits résultant de sa décomposition (azotite de potassium, potasse) dont l'action est surtout efficace. Le mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium n'a pas d'effet sensible. On sait que le carbone amorphe et même le graphite sont attaqués dans les mêmes conditions.

CHAPITRE V.

SUR LE SILICIUM CRISTALLISÉ.

Historique. — A Sainte-Claire Deville revient l'honneur d'avoir isolé, pour la première fois, le silicium cristallisé et d'avoir fourni, en raison de la pureté de ce corps, une base solide aux recherches ultérieures.

C'est en 1854 qu'il fit connaître à l'Académie des Sciences ⁽¹⁾ les résultats de sa découverte. En décomposant par la pile un chlorure double d'aluminium et de sodium impur, il obtint une matière métallique qui, traitée par l'acide chlorhydrique, abandonna des lames cristallines brillantes. « Ce corps, dit-il, possède avec une inaltérabilité encore plus grande, toutes les propriétés chimiques que Berzélius attribue au résidu de la combustion incomplète du silicium ordinaire. Ainsi, pour donner une idée de cette indifférence à l'action des réactifs les plus énergiques, je dirai que ce silicium nouveau a été chauffé au blanc, dans un courant d'oxygène pur, sans changer de poids ⁽²⁾. »

(1) DEVILLE, *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 323, année 1854.

(2) DEVILLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLIII, p. 31, année 1855.

Le 9 janvier 1856, Wœhler ⁽¹⁾ adressait de Gœttingue une lettre à l'Académie des Sciences, dans laquelle il annonçait qu'en faisant préparer de l'aluminium, suivant le procédé de Rose, à l'aide de la cryolithe, dans des creusets de Hesse et non de fer, il obtenait souvent des globules d'aluminium couverts et traversés de cristaux hexagonaux. Ces globules, traités par l'acide chlorhydrique, abandonnaient le silicium cristallisé découvert par Deville. « Il m'a paru probable, écrivait-il, que, par le contact du fluorure alcalin avec la silice du creuset, il s'était formé du fluorure double de silicium et de sodium et que c'était cette combinaison de laquelle le silicium avait été isolé par l'aluminium. » Cette idée fut parfaitement confirmée par l'expérience et les résultats obtenus lui permirent de faire connaître le procédé suivant : chauffer dans un creuset de Hesse, à la température de fusion de l'argent, de l'aluminium avec vingt ou quarante fois son poids de fluorure double de silicium et de potassium bien sec ⁽²⁾. Le corps, ainsi préparé, partage les propriétés du silicium formé par la méthode de Deville. Ainsi Wœhler confirme « qu'il peut être chauffé dans le chalumeau à alcool et à oxygène jusqu'au blanc le plus vif sans brûler et sans perdre le moins du monde son éclat ⁽³⁾ ».

« Lorsque cette lettre m'est parvenue, remarque Dumas, en la présentant à l'Académie, j'avais entre les mains une Note de M. Deville dans laquelle cet habile chimiste exposait les résultats de ses nouvelles recherches. » Dans cette Note ⁽⁴⁾, ce dernier apprend que l'on peut avoir du silicium rhomboédrique en faisant passer des vapeurs de

(1) WœHLER, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 48, année 1856.

(2) WœHLER, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLVII, p. 116, année 1856.

(3) WœHLER, *Annales Poggendorf*, t. XCVII, p. 484, février 1856.

(4) DEVILLE, *Comptes rendus*, t. XLII, année 1856.

chlorure de silicium ou de fluorure sur de l'aluminium chauffé dans un tube au rouge-cerise clair.

Plus tard, Sainte-Claire Deville et Caron ⁽¹⁾ indiquent un dernier procédé : projeter dans un creuset de terre, porté au rouge, un mélange de fluorure double de silicium et de potassium (15 p.), de sodium en fragments (4 p.), et de zinc grenailé (20 p.).

Enfin, peu après, le capitaine Caron ⁽²⁾ fait connaître, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, les quantités qu'il faut prendre pour avoir les meilleurs rendements : fluorure double : 300^{gr}; sodium en fragments : 80^{gr}; zinc distillé en grenaille : 400^{gr}.

De toutes ces méthodes, les plus couramment suivies sont d'abord la dernière de Deville et Caron, ensuite celle de Wœhler.

Méthode de Deville et Caron. — Elle donne le silicium qui, à l'œil nu, se présente sous l'aspect de cristaux en forme d'aiguilles. En faisant réagir les poids de substances indiqués ci-dessus, on obtient des culots de zinc qui, attaqués par les acides, n'abandonnent pas 15^{gr} de silicium par charge. Les cristaux sont remarquables par leur beauté, mais, par contre, les rendements sont faibles. Ils varient, du reste, avec un certain nombre de circonstances encore mal définies. Ainsi, lorsque la température du foyer est trop élevée, au moment où l'on projette le mélange, une certaine quantité de sodium distille en pure perte, la réaction s'accomplit mal et la proportion de métalloïde mise en liberté est faible. Si, au contraire, la température est trop basse, la réduction ne se produit pas de suite; elle n'a lieu que plus tard, lorsque le foyer a porté la masse au point où la réaction est possible. Mais, pendant ce temps, le sodium a distillé et s'est ensuite

(1) DEVILLE et CARON, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 163; année 1860.

(2) Capitaine CARON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LXIII, p. 26. Année 1861.

trouvé en quantité insuffisante pour isoler la totalité du silicium. Enfin, le maniement d'un métal alcalin est chose délicate; il se forme toujours, quand on le coupe, une couche de soude plus ou moins épaisse qui réagit sur le métalloïde rendu libre et le transforme en silicate alcalin. Pour ces raisons, le silicium obtenu de cette façon est coûteux; toutefois, la méthode est avantageuse et l'on doit lui accorder la préférence lorsqu'on se propose d'obtenir un bel échantillon de cristaux.

Mais, pour la plupart des applications auxquelles je le destinais, pour la préparation des siliciures, en particulier, c'était les forts rendements que je recherchais. Aussi me suis-je demandé si le procédé à l'aluminium, indiqué par Wœhler, ne remplirait pas mieux le but. Ce métal, en effet, est peu coûteux actuellement, il est inaltérable; il a été substitué, dans un certain nombre de cas, aux métaux alcalins et a même récemment servi à les préparer; il doit nécessiter une manipulation moins dangereuse et fournir du silicium à bon marché.

Méthode de Wœhler. — Elle donne le silicium, qui, vu à l'œil nu, se présente sous l'aspect de cristaux en forme de *lames*. En chauffant les proportions que fait connaître ce chimiste, on obtient bien un culot, mais il est si petit que l'on se demande s'il n'y a pas erreur dans les indications fournies par les textes français. En remontant aux sources allemandes, on trouve les mêmes chiffres. Dans ces conditions, il ne restait plus qu'à consulter l'expérience: c'est ce que j'ai fait.

Nouveaux essais. — L'expérience apprend d'abord que l'opération s'effectue en deux phases: 1^o mise en liberté par l'aluminium du silicium contenu dans le fluorure double; 2^o dissolution de ce dernier élément dans le même métal et séparation du dissolvant d'avec la scorie.

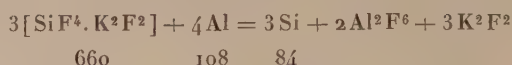
La première a lieu avant le rouge; elle précède de beaucoup la fusion du sel double, mais elle s'opère à une tem-

pérature telle, toutefois, que l'eau, retenue par cette poudre, se trouve complètement chassée. Pour mettre en évidence un tel phénomène, il suffit de réaliser l'expérience suivante : dans un tube à essai, introduire un mélange intime d'aluminium en poudre et de fluorure double de silicium et de potassium (environ six fois plus de ce dernier), chauffer le tout sur un bec de Bunsen, et d'abord lentement, afin de bien chasser l'humidité ; avant la température du rouge, une incandescence très vive se manifeste et le sel est réduit ; à la place de ce dernier et de l'aluminium apparaît une matière brun marron, formée de silicium et d'une scorie, que la chaleur de réaction est arrivée à tasser en la fondant.

La seconde phase exige une température autrement élevée ; il faut que la masse soit portée à 1000° et peut-être même au-dessus. L'expérience a montré que la température maxima obtenue au moyen du four Perrot n'était pas excessive. On comprendra, en effet, que, s'il s'agissait simplement de séparer les fragments d'aluminium (fusibles vers 650°) de cette sorte de cryolithe (fluorure double d'aluminium et de potassium), facilement fusible, qui forme la scorie, une température si élevée serait inutile, mais elle est nécessaire, pour plusieurs raisons. D'abord, elle favorise la dissolution du silicium dans le métal (la solubilité de ce dernier augmente avec elle, l'expérience le montre) ; ensuite, le corps qu'il s'agit de séparer n'est plus de l'aluminium, mais bien une sorte d'alliage d'aluminium et de silicium dans lequel, si le point de fusion du silicium est abaissé, celui de l'aluminium, au contraire, se trouve considérablement élevé. Il faut atteindre cette température de fusion, et l'on sait qu'elle s'élève avec la proportion de silicium dissoute.

L'expérience apprend enfin que, vers 1000° , l'aluminium dissout facilement son poids de silicium ; si, d'autre part, on considère l'action du métal réducteur sur le fluorure

métalloïdique contenu dans le sel double (le sel alcalin qui lui est combiné n'intervenant que pour empêcher l'altération du premier), on peut poser



De ces deux considérations découle le raisonnement suivant : si 660^{gr} de fluorure double exigent 108^{gr} d'aluminium pour abandonner les 84^{gr} de silicium qu'ils contiennent, et si ces 84^{gr} de silicium nécessitent leur propre poids d'aluminium pour les dissoudre, la quantité de métal à employer, pour 660^{gr} de fluorure double, sera égale à 108 + 84 = 192, soit 200^{gr} en chiffres ronds. La silice des parois du creuset en terre étant attaquée à cause des matières fluorées et consommant un peu d'aluminium, on peut compenser cette perte par l'addition d'environ 20^{gr} de métal. La théorie, combinée à l'expérience, amène aux conclusions suivantes : chauffer l'aluminium avec trois fois environ son poids de fluorure double de silicium et de potassium.

Nouvelle manière de préparer le silicium cristallisé dans l'aluminium (silicium en lames). — On introduit dans des creusets en terre n° 12, des mélanges dont les poids oscillent autour de 125^{gr} d'aluminium en fragments et de 400^{gr} de fluorure double de silicium et de potassium (1). On porte le tout dans le four Perrot, soit froid, soit chaud; dans l'un et l'autre cas, la réaction s'accomplit tranquillement, sans projection; au bout d'une demi-heure de chauffe environ, à la température maxima du four, on retire le creuset, que l'on remplace par un autre

(1) Ces poids peuvent être doublés si l'on tasse fortement le mélange; ils doivent être un peu modifiés suivant l'état du four. Il est évident qu'avec un faible tirage, la température étant moins élevée, il faut un peu plus d'aluminium pour dissoudre la totalité du silicium et rendre le culot bien fluide.

tout chargé, ou bien l'on éteint le foyer. Après refroidissement, on casse le creuset et l'on trouve, au fond de ce dernier, sous une mince couche de scorie à peu près incolore, un culot métallique à surface blanc d'argent, à travers laquelle pointent de nombreux cristaux gris d'acier. Il est très cassant, plus foncé à l'intérieur, à cause des nombreuses lames cristallines qui s'y trouvent; il pèse 110^{gr} en moyenne et abandonne facilement 50^{gr} de silicium, après son attaque par les acides.

Ce premier mode opératoire n'est peut-être pas le plus avantageux; en voici un second. Mais remarquons d'abord que, la réaction s'accomplissant avant le rouge, il ne convient pas de porter le mélange à une température plus élevée tant que dure cette première phase. En effet, si le four est trop chaud, avant que les fragments d'aluminium n'aient achevé d'opérer la réduction (elle ne s'effectue qu'au point de contact du sel avec le métal réducteur et, comme ce dernier est en fragments, elle doit être assez lente), le creuset a atteint la température à laquelle le fluorure double se décompose; ce corps dégage alors de grandes quantités de fluorure de silicium qui échappent à l'action du métal. En second lieu, lorsqu'on casse les creusets, on trouve que le fond seul est occupé par des culots dont les dimensions sont très faibles par rapport à la contenance de ces derniers; en d'autres termes, on consomme des creusets relativement volumineux pour de très petits culots. Si l'on veut tenir compte de ces deux remarques, on peut opérer de la façon suivante : faire un mélange de fluorure double (3 parties) et d'aluminium *en tournure* ⁽¹⁾ (1 partie), le tasser fortement dans un creuset en terre à parois épaisses, de dimensions quel-

(1) On trouve facilement dans le commerce l'aluminium en tournure fine; l'emploi de ce métal, ainsi divisé, a l'avantage d'augmenter les contacts et de rendre la réaction plus rapide et plus complète.

conques, et l'introduire ensuite au four Perrot, maintenu à une température n'atteignant pas le rouge cerise. La réaction se produit ainsi tout doucement, avec une perte moindre de fluorure de silicium; de plus, le métal réducteur, étant en fragments très fins, se trouve en contact plus intime avec le sel à réduire, et l'opération se réalise d'autant mieux. Peu à peu, la masse tombe au fond du creuset; on sort ce dernier du four, on le charge d'une nouvelle quantité du même mélange, on chauffe à nouveau et ainsi de suite. Finalement, on obtient une masse pâteuse, occupant la totalité du creuset, qu'il suffit de porter, une bonne demi-heure ⁽¹⁾, à la température maxima du four, pour produire la séparation du métal d'avec la scorie. On a ainsi un culot formé de fragments bien soudés ⁽²⁾ d'aluminium silicifère qui, pour un même creuset, pèse quatre à cinq fois plus que celui obtenu dans l'opération précédente et contient, par suite, autant de fois plus de silicium cristallisé.

Nouvelle manière de préparer le silicium cristallisé dans le zinc (silicium en aiguilles). — Puisque la préparation du silicium cristallisé s'opère en deux phases, on pourra produire la première au moyen d'un réducteur quelconque (sodium, magnésium, aluminium, etc.) et effectuer ensuite la deuxième en faisant choix d'un dissolvant différent (zinc, aluminium, étain, antimoine, etc.) ⁽³⁾. En particulier, on peut réduire le fluorure double au moyen de l'aluminium et dissoudre le silicium mis en

(1) Des fois même, lorsque le creuset est mal fermé ou que le tirage du four est défectueux, cette durée est insuffisante.

(2) Pour que le culot soit formé de fragments d'aluminium bien soudés, il faut éviter le contact du métal avec l'air. A cet effet, l'aluminium doit toujours être noyé dans le fluorure double contenu dans le creuset. S'il émerge, sa surface se recouvre d'alumine et cette dernière, étant infusible, entrave la soudure.

(3) Nous verrons plus loin qu'un grand nombre de métaux dissolvent le silicium.

liberté dans le zinc en fusion. C'est ce qu'on a réalisé.

On a mélangé le fluorure double avec de l'aluminium *en tournure fine*, en quantité strictement nécessaire pour mettre le silicium en liberté. La masse a été introduite dans des creusets et portée au four Perrot, maintenu à une température inférieure au rouge cerise. A mesure que s'opérait la réduction, la matière fondait et se tassait; on ajoutait une nouvelle quantité du même mélange, si les dimensions du creuset le permettaient, et, finalement, on versait sur cette masse pâteuse du zinc pur en grenaille qui fondait, pénétrait peu à peu à travers le produit de réduction, dissolvait le silicium et l'entraînait avec lui au fond du creuset. A la fin de l'opération, on trouvait un culot de zinc contenant de nombreuses et belles aiguilles de silicium cristallisé que l'on isolait au moyen des acides.

Les proportions suivantes ont fourni de bons résultats :

Fluosilicate de potassium ou de sodium,	
ou mélange des deux sels.....	200 ^{gr}
Aluminium en tournure fine.	35 à 40 ^{gr}
Zinc en grenaille.....	350 à 400 ^{gr}

Chaque culot abandonnait une moyenne de 25^{gr} de silicium. Pour réussir l'expérience, il ne faut pas atteindre la température d'ébullition du zinc (¹); autrement ce dernier, après avoir gagné le fond du creuset, subirait une ébullition tumultueuse et ses vapeurs projetteraient toute la masse au dehors. Pour éviter ces projections, il est bon de faire choix de creusets volumineux par rapport à la matière qui s'y trouve (²).

(¹) En aucun cas, on ne doit introduire le zinc en même temps que le mélange d'aluminium et de fluorure double, car la chaleur dégagée pendant la réduction serait suffisante pour volatiliser une certaine quantité de zinc et projeter le tout hors du creuset.

(²) On peut encore faire l'inverse: réduire le fluorure double par le sodium et dissoudre ensuite dans l'aluminium le silicium formé, ce qui s'opère très facilement, mais cette méthode n'a pas grand intérêt pratique.

Ce mode de préparation peut être appelé à rendre, un jour, de grands services à cause du bas prix de l'aluminium et de son maniement facile. Il fournit de bons rendements et permet d'avoir de beaux cristaux de silicium en aiguilles sans que l'on soit obligé, pour cela, de passer par les métaux alcalins ⁽¹⁾.

Remarques : 1° *Sur la façon d'attaquer les culots.* — Il est facile de comprendre que si l'acide chlorhydrique, en attaquant les culots d'aluminium ou de zinc, est capable de mettre à nu le silicium cristallisé qui s'y trouve enveloppé, il ne peut toutefois abandonner ce corps dans un état complet de pureté. Et d'abord, leur surface (surtout celle des culots de zinc) est souvent recouverte d'une couche blanchâtre siliceuse, plus ou moins épaisse, qui s'est détachée des parois du creuset. Ensuite on trouve parfois, à l'intérieur des culots, des cavités remplies de scorie qui a été incluse au moment où les fragments métalliques, arrivant au fond du creuset, se soudaient les uns aux autres pour constituer ces derniers. Enfin, les métaux que l'on emploie à cet usage ne sont jamais purs ; l'aluminium, par exemple, obtenu par les procédés électrolytiques, contient quelques pour cent de cuivre. Au moment de la mise en liberté du silicium, ces deux éléments se combinent et donnent naissance à du siliciure de cuivre qui se trouve dans le dissolvant. L'acide chlorhydrique attaque bien le métal libre et ne tarde pas à l'entraîner, mais il ne produit guère d'effet sur le siliciure métallique et n'agit pas du tout sur la silice. On n'a donc que du silicium brut impur.

Pour éliminer autant que possible les matières étrangères, il faut nettoyer de son mieux la surface des culots

(1) L'addition d'un fondant serait avantageuse, en ce sens qu'elle éviterait de porter la masse au voisinage du point d'ébullition du zinc, pour séparer le culot d'avec la scorie.

et s'assurer qu'ils ne contiennent pas de gangue à leur intérieur, en les concassant avant de les soumettre à l'action de l'acide chlorhydrique. Lorsque ce dernier refuse de continuer l'attaque, on lave à grande eau le résidu, jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide, on le sèche. Ce silicium brut est ensuite soumis à l'action de l'acide fluorhydrique puis de l'acide sulfurique. A cet effet, on verse de l'acide fluorhydrique concentré dans une grande capsule et l'on projette peu à peu le silicium ; on voit immédiatement un boursofflement se produire et d'épaisses fumées blanches se dégager, ce qui indique la formation de fluorure de silicium résultant de la présence des matières siliceuses. Lorsque l'écume est tombée, on projette une nouvelle quantité de ce métalloïde et ainsi de suite. Finalement on chauffe la capsule au bain-marie ; de temps en temps on remplace l'acide et, après refroidissement, on lave deux ou trois fois par décantation avec l'acide fluorhydrique (1). Le résidu est repris par l'acide sulfurique concentré et bouillant afin de décomposer les fluorures anhydres qui auraient pu se former. En répétant cette opération, plusieurs fois au besoin, on arrive à obtenir du silicium dans un très grand état de pureté. On s'arrête lorsque le produit, examiné au microscope, ne renferme plus qu'une matière formée de cristaux homogènes.

2° *Sur la nature des corps à réduire.* — Il résulte, en somme, de ces nouveaux essais : 1° que le silicium amorphe se forme, avant le rouge, lorsqu'on décompose par l'aluminium (1 partie) le fluorure double de silicium et de potassium (6 parties environ) ; c'est le procédé de Berzélius dans lequel le métal alcalin (potassium) a fait place à l'aluminium ; 2° que l'on obtient le silicium cristallisé, sous forme de lames, en additionnant le mélange précédent

(1) Si on lavait avec l'eau, la silice, dissoute à la faveur de l'acide fluorhydrique, se précipiterait à mesure qu'on diluerait ce dernier et se retrouverait avec le résidu.

de deux autres parties d'aluminium et portant à une température voisine de 1000° ; c'est le procédé de Wœhler, modifié quant aux proportions de substances réagissantes; 3° que l'on peut produire le silicium cristallisé sous forme d'aiguilles en additionnant le même mélange primitif d'une certaine quantité de zinc (10 parties environ); c'est le procédé de Deville et Caron dans lequel le métal alcalin (sodium) a encore fait place à l'aluminium.

Enfin, l'ensemble de ces faits montre que, avec des foyers dont les températures avoisinent même 1000° , on ne peut songer à retirer le silicium cristallisé par dissolution dans un métal que de ses composés halogénés; ces derniers ou les produits de réduction auxquels ils donnent naissance étant seuls suffisamment fusibles pour que la séparation du dissolvant d'avec la scorie soit réalisable. Malgré qu'à une température bien plus basse, dans un tube à essai par exemple, la réduction de la silice par l'aluminium ou par le magnésium soit très facile, le silicium qui en résulte ne peut toutefois être entraîné par un dissolvant métallique: l'acide silicique non réduit, d'une part, la magnésie ou l'alumine résultant de la réduction, d'autre part, constituant des matières réfractaires aux températures de l'expérience et empêchant les grains de métal répartis dans la masse, malgré qu'ils soient liquides, de gagner le fond du creuset et de venir s'y réunir de façon à constituer un culot ⁽¹⁾. D'où il suit que, pour avoir du silicium cristallisé en partant de la silice, il est nécessaire de fondre cette dernière et d'expérimenter, pour cela, à très haute température ⁽²⁾.

(1) L'opération est aussi impossible que s'il s'agissait de séparer des petits globules de mercure d'une poudre quelconque; ces derniers, quoique liquides, seraient retenus par la poudre et n'arriveraient pas jusqu'au fond du vase.

(2) Si l'on tient à avoir du silicium cristallisé par réduction de la silice au moyen des foyers dont on dispose dans les laboratoires, on le

ACTION DES HAUTES TEMPÉRATURES SUR UN MÉLANGE
DE SILICE ET D'ALUMINIUM.

Dans le four électrique de M. Moissan, cette difficulté n'existe pas, puisqu'il est si facile d'y fondre et même d'y volatiliser la silice, comme il l'a montré lui-même. En y réduisant la silice par l'aluminium, j'ai réalisé les trois formes de silicium cristallisé : 1° par dissolution; 2° par fusion; 3° par distillation et refroidissement.

Pour obtenir la première forme, on a traité environ poids égaux de quartz en poudre et d'aluminium en fragments dans de grands creusets en charbon pouvant contenir de 300^{gr} à 400^{gr} du mélange; la chaleur était fournie par un courant de 1000 ampères et de 50 à 60 volts, que l'on faisait passer pendant trois à quatre minutes seulement (1). Pendant le refroidissement, il s'est produit une sorte de rochage qui a provoqué la séparation d'un gros

peut, à la condition de l'additionner d'un fondant. C'est ce que j'ai été amené à constater en expérimentant sur un échantillon de fluorure double de silicium et de potassium du commerce qui, au four Perrot, chauffé avec le tiers de son poids d'aluminium, refusait de donner des culots bien agglomérés. Or, l'analyse de ce sel m'a montré qu'il contenait de grandes quantités de silice. En recherchant ensuite la proportion de cette dernière susceptible d'être ajoutée au fluorure double sans que la formation du culot fût entravée, j'ai trouvé que l'on pouvait additionner une molécule de fluorure double d'une demi-molécule de silice en poudre. J'ai pu obtenir un culot bien soudé, pesant environ 100^{gr}, en prenant : aluminium en fragments, 120^{gr}; silice, 30^{gr}; fluorure double, 220^{gr}. Si ce dernier ne renferme pas lui-même de silice, la fusion et la séparation du mélange se produisent facilement dans un four Perrot à fort tirage. De même, dans les fours à vent, on peut avoir du silicium cristallisé, en chauffant, dans des creusets Doulton, des mélanges à peu près à poids égaux de silice et d'aluminium, et les additionnant un certain nombre de fois de leur poids de fluorure de calcium, suivant la température fournie par le foyer.

(1) La durée de chauffe est réglée par la quantité des substances à faire entrer en réaction et par l'intensité du courant. Si l'on prolongeait l'opération quelques minutes de plus, on ne retrouverait qu'un creuset vide, tout ayant distillé.

fragment d'aluminium. On a finalement trouvé dans le creuset une masse bien fondue, constituée par une certaine quantité de scorie et, séparé de cette dernière, un culot bien soudé d'aluminium très cassant dont la section laissait apercevoir de nombreuses lames cristallines qui ont été isolées par les acides.

Pour préparer le silicium fondu, on a chauffé de même le mélange précédent, fait dans des proportions telles, que l'aluminium fût en quantité insuffisante pour réduire la totalité de la silice (2 parties environ de silice pour 1 partie de métal). Le silicium, mis en liberté, subissait la fusion ignée et se séparait très facilement des scories (alumine, silice) que le four rendait fusibles. Après refroidissement on retrouvait un culot de silicium fondu possédant une belle cassure cristalline.

Enfin, on produit le silicium cristallisé par distillation et refroidissement, en chauffant le même mélange dans un tube en charbon, fermé à l'une de ses extrémités, et au fond duquel on a introduit les substances réagissantes. La réaction ne tarde pas à s'effectuer; pour peu qu'on prolonge la chauffe, le métalloïde distille et vient se condenser vers l'extrémité froide du tube. Si ce dernier est horizontal, une partie du silicium fondu coule le long de la paroi, mais s'il est incliné du côté de l'extrémité fermée, il s'y trouve maintenu et l'on peut alors le distiller en totalité. On trouve finalement, du côté de l'orifice de sortie, de nombreuses lamelles qui forment un feutrage plus ou moins épais de cristaux.

Propriétés. — Il est naturel de penser que l'élément, mis en liberté dans ces différentes opérations, partage les propriétés du silicium cristallisé préparé par les procédés jusqu'ici connus. Les cristaux volumineux, en effet, ont bien l'aspect brillant, métallique, qui est attribué à ce corps. Mais si l'on considère, à l'œil nu, les menus fragments réunis en tas, ces derniers se présentent sous la

couleur marron qui est celle du silicium amorphe. Or il est facile de reconnaître que le silicium cristallisé, isolé soit par Deville, soit par Wœhler, possède les deux nuances : si l'on observe un ensemble de cristaux de grande dimension, ils ont l'aspect franchement métallique ; si l'on vient à séparer les fragments les plus fins par lévigation ou si l'on pulvérise les gros cristaux, la poudre prend la couleur marron du silicium amorphe.

Au microscope, et même sous un faible grossissement, le silicium obtenu par les méthodes que j'indique, quelle que soit sa nuance lorsqu'on l'examine à l'œil nu, et quelque petits que soient les grains qui le constituent, offre l'aspect nettement métallique et cristallin. Certains d'entre eux présentent une forme hexagonale nettement dessinée, ils paraissent complètement opaques ainsi que les avait décrits Wœhler. Cependant lorsqu'on les examine à un fort grossissement, après les avoir réduits en très petits fragments, on constate qu'ils ne possèdent plus cette opacité ; tous, au contraire, de même que les cristaux obtenus par la méthode de Deville ou par celle de Wœhler, se laissent traverser par la lumière qu'ils tamisent de façon à ne laisser passer que les rayons de couleur jaune orangé foncé. En un mot, le silicium cristallisé, quelle que soit son origine, est transparent sous une faible épaisseur. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. Quant aux propriétés chimiques, ce corps partage celles du silicium cristallisé déjà connu. Ainsi, il brûle avec incandescence dans le fluor, le chlore, le brome, le soufre, etc., et résiste à l'action de l'acide fluorhydrique. Toutefois, l'oxygène produit un effet tout autre que celui qu'on indique. Tandis que le silicium cristallisé préparé par Deville ou par Wœhler est considéré, par ces deux chimistes, comme inattaquable à toute température, ces cristaux y brûlent, au contraire, en projetant un éclat éblouissant et en dégageant une très grande quantité de chaleur. Il suffit, pour

s'en convaincre, de les chauffer brusquement dans une atmosphère d'oxygène; vers la température de 400°, ils prennent feu; la chaleur produite est telle que la silice est fondue et c'est en raison de cette fusion que, les particules de silicium sous-jacentes étant constamment mises à nu, la combustion peut continuer à s'accomplir avec une si grande énergie. Il brûle de même avec incandescence dans les gaz oxygénés de l'azote. Or, en s'y prenant de la même façon, on peut effectuer la combustion de n'importe quel silicium cristallisé.

Conclusions. — D'après ces résultats, il est acquis que si le silicium amorphe, et ce même corps à l'état cristallisé peuvent différer quant à leurs propriétés physiques, il n'y a plus rien qui permette de les différencier lorsqu'on se place au point de vue purement chimique. Ils brûlent l'un et l'autre dans l'oxygène et sont tous les deux inattaquables par l'acide fluorhydrique, etc. Il semble toutefois que les températures auxquelles commence l'incandescence dans un même élément, le chlore, le brome, l'oxygène, par exemple, ne soient pas identiques pour chacun d'entre eux. Mais elles sont tellement rapprochées qu'une impureté accidentelle, si petite soit-elle, peut prendre feu tout d'abord et dégager ensuite suffisamment de chaleur pour porter les fragments de silicium voisins à la température à laquelle leur combustion devient possible. Aussi, je ne crois pas devoir tenir compte, pour le moment, des légères différences que j'ai eu l'occasion de relever à la pince thermoélectrique.

CHAPITRE VI.

DOSAGE DU SILICIUM.

Le silicium amorphe n'a pas été jusqu'ici l'objet d'analyses rigoureuses; aussi faut-il attribuer à l'impossibilité de contrôler son degré de pureté les divergences que l'on rencontre dans l'histoire de ses propriétés.

Gay-Lussac et Thenard, les premiers qui l'aient réellement isolé, n'ayant pu parvenir à éliminer les autres produits résultant de la réaction, ne pouvaient songer à le doser.

Berzélius admettait, sans preuves suffisantes, deux états différents du silicium amorphe; il reconnaissait toutefois la possibilité de la présence d'un peu d'hydrogène dans le silicium α ; Sainte-Claire Deville, au contraire, se basant sur de nombreuses expériences, faites avec le sodium, il est vrai, était convaincu que ce gaz faisait complètement défaut.

Le manque de toute analyse, chose grave pour les variétés amorphes surtout (la forme cristalline des autres siliciums étant une garantie de leur pureté), constituait une lacune qui demandait à être comblée. Disons toutefois que certains expérimentateurs arrivent, par un procédé rapide, à avoir une idée satisfaisante du degré de pureté d'un silicium en employant le procédé suivant : ils détruisent ce dernier et le volatilisent à l'état de fluorure en l'attaquant par l'acide nitrofluorhydrique dans une capsule en platine. Cette opération, basée sur la disparition de l'élément à doser et sur lequel on ne peut, par conséquent, effectuer de pesée, suppose, *a priori*, que l'on a affaire au métalloïde lui-même, dépouillé de tout corps sur lequel le même acide produirait un effet analogue; il exclut la présence d'un certain nombre de composés tels que silice, siliciure d'hydrogène, par exemple, qui sont décomposés et disparaissent de même à l'état de fluorures, sans laisser de résidu. Il est préférable, au contraire, de transformer le silicium en un composé solide, inaltérable, soit à l'air, soit dans l'eau, que l'on puisse peser facilement. Pour cela il n'y a qu'à le ramener à son état primitif, forme stable s'il en fut, état sous lequel nous l'avons pris à la nature pour l'isoler, c'est-à-dire à le transformer en silice. Il sera facile d'obtenir très

exactement le poids de cette dernière et d'en déduire, par un simple calcul, la proportion de silicium. Comme contrôle, on aura recours à l'acide fluorhydrique, au moyen duquel on détruira l'acide silicique, ce qui permettra de vérifier que les pesées ont été effectivement opérées sur ce dernier corps.

J'indiquerai tout d'abord la méthode suivie pour le dosage du silicium amorphe extrait de la silice par le magnésium; une analyse quantitative y avait décelé, comme impuretés, la silice et une matière très difficilement attaquable dans laquelle on avait reconnu la présence d'un peu de fer et d'aluminium.

Il importe avant tout, si l'on veut que deux ou plusieurs analyses effectuées sur un même échantillon amènent le même chiffre, de n'expérimenter que sur une substance parfaitement sèche. Comme elle se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, elle retient, à 100° et même à 110°, une certaine quantité d'humidité dont il est assez difficile de se débarrasser. On peut la laver plusieurs fois à l'alcool, qui dissout et entraîne l'eau, lui substituer ensuite l'éther, qui entraîne l'alcool, et chasser finalement ce dernier en la plaçant dans le vide, sous des cloches, en présence de l'acide sulfurique bouilli qu'on renouvelle souvent. On peut encore, après l'avoir lavée comme il est dit, l'introduire dans de petits tubes en verre, contenant ce qui est nécessaire pour un dosage et chauffer ces derniers jusqu'au voisinage du rouge dans un tube plus large, traversé par un courant d'hydrogène. On laisse refroidir dans ce gaz, puis on retire les tubes rapidement et on les bouche aussitôt. Les analyses se font sur 0^{gr},200 environ de matière.

1° *Dosage de la silice. — Attaque par le chlore. —* On prend un petit tube chargé de la substance à doser, on le porte sur le plateau d'une balance et l'on en fait la tare, puis on verse son contenu dans une nacelle en por-

celaine également tarée. La différence de poids, qui doit être la même dans les deux cas, fait connaître exactement la quantité du corps sur laquelle on opère. La nacelle est introduite dans un tube en verre de Bohême bien sec, placé sur une grille à analyse; par l'une des extrémités de ce dernier, on fait arriver un courant de chlore complètement exempt d'humidité. Lorsque l'intérieur de l'appareil est plein de ce gaz, on chauffe progressivement. Vers 450°, le silicium prend feu et se consume rapidement, surtout si le dégagement gazeux est rapide, en se transformant en chlorure de silicium, que le chlore entraîne. Au bout de quelques minutes, l'incandescence a cessé et le silicium libre a disparu. Il faut toutefois continuer à chauffer pour élever la température afin d'attaquer les siliciures, s'il s'en trouve, et de les transformer en chlorure de silicium et chlorures métalliques. L'action terminée, on éteint la grille et on laisse le chlore passer dans le tube jusqu'à complet refroidissement. A ce dernier gaz, on substitue ensuite l'hydrogène, qui le chasse incomplètement à froid, mais qui, en chauffant à nouveau jusqu'au rouge, finit par l'entraîner complètement ⁽¹⁾. Lorsque le tube est refroidi, on retire la nacelle, dans laquelle se trouve un résidu de silice, on l'introduit rapidement dans un dessiccateur et on la reporte sur le plateau de la balance; par une différence de poids, on a la proportion de cette dernière ⁽²⁾.

2° *Dosage du silicium. — Attaque par les carbonates*

(1) Cette précaution est nécessaire, attendu que certains résidus peuvent retenir plusieurs fois leur poids de chlore.

(2) Cette méthode suppose, comme dans le cas du fer, que les chlorures métalliques sont volatils. S'ils restent dans la nacelle (chlorures alcalins, par exemple), on reprend par l'eau le contenu de cette dernière : les chlorures se dissolvent, la silice reste; on la dose en versant la liqueur sur un filtre taré. Si l'on avait du carbone, il se retrouverait avec la silice; on le doserait, soit en le transformant en anhydride carbonique par un courant d'oxygène, soit en enlevant la silice par l'acide fluorhydrique.

alcalins en solution. — Un poids donné de poudre bien fine et bien sèche est soumis à l'action prolongée d'une solution de carbonate de potassium au dixième environ. L'attaque s'effectue dans un petit ballon à fond plat, d'environ 100^{cc}, chauffé sur un bain de sable. Le silicium et la silice sont attaqués peu à peu et transformés en silicate alcalin soluble (¹). Lorsque l'action est terminée, on jette le tout sur un filtre taré, on lave et l'on sèche le filtre à l'étuve : l'augmentation du poids de ce dernier fait connaître la proportion des *matières étrangères moins la silice*. Elles peuvent contenir des siliciures métalliques, du carbone, du siliciure de carbone, du siliciure d'azote, etc. Quant à la liqueur qui a passé au travers du filtre, on la traite par l'acide chlorhydrique dans une capsule en porcelaine jusqu'à réaction acide : le silicate alcalin est transformé en chlorure et la silice est mise en liberté. Cette dernière est en partie dissoute dans l'excès d'acide, en partie précipitée. Il faut l'insolubiliser afin de la séparer complètement d'avec le reste. A cet effet, on porte la capsule sur un bain-marie et l'on évapore le liquide jusqu'à disparition complète; mais, comme une température de 100° est insuffisante pour insolubiliser complètement la silice, on la chauffe ensuite quelque temps sur un bain de sable maintenu entre 200° et 250°, et l'on a soin d'agiter constamment afin d'éviter toute surchauffe. Lorsqu'il ne reste plus d'acide chlorhydrique, ce que l'on reconnaît à ce que l'approche d'une baguette en verre au-dessus de la capsule n'entraîne pas de fumées blanches de chlorure d'ammonium, l'opération touche à sa fin. On continue l'opération pendant quelques minutes, puis on éteint et

(¹) La potasse en solution produirait une action plus rapide et donnerait facilement naissance aux mêmes corps, mais cette dernière n'est pas toujours exempte de silice, et, de plus, il serait nécessaire d'opérer dans l'argent, les récipients en verre ou en porcelaine étant susceptibles de céder de la silice à cet alcali.

on laisse refroidir le vase. Le tout est ensuite repris par l'acide sulfurique concentré, porté à l'ébullition pendant quelque temps et finalement additionné d'eau. Si l'opération a été bien conduite, la silice ne se dissout plus; de gélatineuse qu'elle était, elle est devenue granuleuse et elle produit l'effet de grains de sable lorsqu'on appuie sur le fond de la capsule au moyen d'un agitateur en verre. En outre, les quelques matières métalliques qui auraient pu s'y trouver ont été redissoutes par l'acide chlorhydrique, à la condition toutefois que toute surchauffe ait été évitée et que les oxydes métalliques n'aient pas été insolubilisés. On filtre, la silice reste. On lave, on sèche, on calcine et l'on pèse; on a le poids de silice. De ce dernier, on retranche celui obtenu dans l'attaque par le chlore; la différence donne le poids de silice provenant du silicium libre; d'où l'on déduit la proportion de ce dernier (1).

3° *Dosage des métaux. — Attaque par l'acide nitrofluorhydrique.* — Dans une capsule en platine, on fait tomber un poids donné de silicium, sur lequel on verse de l'acide fluorhydrique et de l'acide azotique bien exempts de chlore. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique concentré goutte à goutte. Ce dernier élève peu à peu la température et l'amène finalement au point où le silicium est attaqué. La réaction une fois amorcée se poursuit d'elle-même par suite de la chaleur dégagée; des fois même, il

(1) Le carbonate de potassium est indiqué de préférence au carbonate de sodium parce que, lorsqu'on reprend par l'acide chlorhydrique, le chlorure de potassium formé n'éclate pas pendant qu'on insolubilise la silice sur le bain de sable, tandis que le chlorure de sodium crépité à la chaleur et ses éclats entraînent de la silice hors de la capsule. Enfin, on peut traiter le silicium dans un creuset de platine par les carbonates alcalins en fusion, ou mieux par un mélange de carbonate et d'azotate alcalins. Dans ces conditions, non seulement le silicium libre et la silice sont attaqués, mais encore ce métalloïde à l'état de siliciure métallique. On a donc le silicium total.

faut refroidir en ajoutant de l'eau, sans quoi la matière serait projetée. Il se forme des fluorures métalliques qui restent dans la capsule et du fluorure de silicium qui se dégage en même temps que d'épaisses vapeurs rutilantes. Lorsque toute attaque a cessé, on reprend par un peu d'acide nitrofluorhydrique, pour être bien sûr que l'action est complète, et l'on chauffe ensuite. Il est évident que les fluorures métalliques sont décomposés grâce à la présence de l'acide sulfurique, qui les transforme en sulfates en dégageant de l'acide fluorhydrique. Il ne reste finalement que les métaux à l'état de sulfates que l'on peut doser dans le verre ou dans la porcelaine par les méthodes connues.

RÉSULTATS.

1° *Analyse du silicium obtenu en employant le quartz et le magnésium pulvérisés du commerce.*

	I (¹).	II.	III.
	Pour 100.	Pour 100.	Pour 100.
Silicium...	89,27	94,14	97,02
Silice.	3,01	1,90	0,66
Divers. ...	7,62 { — Fe — 2,18 % — Al — 1,12 %	3,92	2,34 { Fe — 0,45 % Al — 0,32 %
	99,90	99,96	100,02

Les matières diverses non dosées sont de deux sortes :
1° des métaux tels que le fer et l'aluminium, apportés par les substances réagissantes (silice et magnésium); 2° des azotures, carbures, azotocarbures de silicium, dus à l'action des gaz du foyer.

(¹) Les chiffres I, II, III correspondent à des analyses faites sur un même échantillon ayant subi 1, 2, 3 traitements à l'acide fluorhydrique, puis à l'acide sulfurique.

2° *Analyse du silicium obtenu en opérant sur des substances chimiquement pures (silice, magnésium, magnésie) dans un tube brasqué à la magnésie et traversé par un courant d'hydrogène.*

I.		II.	
Silicium.....	99,09	Silicium.....	99,60
Silice.....	0,68	Silice.....	0,20
Non dosé.....	0,23	Non dosé.....	0,20
100,00		100,00	

On a analysé le silicium amorphe de Berzélius en suivant la même marche générale, à laquelle étaient introduites quelques légères modifications. Ainsi, le résidu laissé par le chlore n'était pas compté comme silice. On l'épuisait par l'eau, puis successivement par l'acide chlorhydrique et l'acide azotique à l'ébullition, pour entraîner les matières solubles dans ces liquides. On filtrait, on incinérât le filtre chargé de la matière résiduelle et l'on traitait le tout par un courant d'oxygène dans un tube, au rouge, afin d'entraîner le carbone qui s'y trouvait quelquefois. C'était le résidu, abandonné après toutes ces opérations, qui était compté comme silice. Enfin, il est probable que, lorsqu'on a attaqué le produit par la solution de carbonate de potassium, les siliciures alcalins et le siliciure d'hydrogène qui peuvent s'y trouver ont été transformés en silicates alcalins. Leur silicium a été considéré comme libre, ce qui a contribué à en élever sensiblement la proportion.

Quant au silicium cristallisé, obtenu, soit par la méthode de Deville, soit par celle de Woehler, il a été analysé de la même façon que le silicium amorphe au magnésium. L'expérience a montré que ce corps, préparé avec les métaux que l'on trouve couramment dans le commerce, qui sont souillés de quelques impuretés, renfermait presque toujours un peu de silice, d'alumine et du fer probablement à l'état de siliciure. Leur proportion peut s'élever

parfois jusqu'à 5 pour 100. Pour les détruire, il faut soumettre les cristaux à des traitements alternés à l'acide fluorhydrique à 100° et à l'acide sulfurique concentré et bouillant, comme il a été indiqué plus haut. Une méthode plus rapide consiste à griller les cristaux dans un creuset de porcelaine ouvert, en présence de l'air; tandis que le silicium se recouvre d'une mince couche de silice infusible qui le protège, les siliciures sont transformés en silicates qui fondent, coulent sur les cristaux, qu'ils empiètent et, des couches de plus en plus profondes étant mises à nu et subissant l'action de l'air, les matières métalliques finissent par s'oxyder complètement. En reprenant par l'acide fluorhydrique, on obtient le silicium cristallisé dans un très grand état de pureté.

Voici les résultats de trois calcinations successives opérées au chalumeau et suivies chacune d'un lavage à l'acide fluorhydrique; elles ont été réalisées sur un même échantillon de silicium dont le titre ne dépassait pas 95 pour 100.

	Augmentation de poids après calcination.	Diminution de poids après attaque par l'acide fluorhydrique du produit calciné.
	Pour 100.	Pour 100.
1 ^{re} opération.....	10,33	23,09
2 ^e »	1,60	5,61
3 ^e »	0,36	1,83

Les calcinations duraient une heure en moyenne et s'effectuaient sur quelques grammes de matière. On voit qu'après la troisième calcination le poids n'a augmenté que de 0,36 pour 100, chiffre correspondant, sans doute, à la petite quantité d'oxygène qui est venue se fixer à la surface des cristaux pour former de la silice; la diminution de poids, 1,85 pour 100, est due, en majeure partie, à

l'enlèvement par l'acide fluorhydrique de cet oxygène et du silicium qui lui est combiné ⁽¹⁾.

SECONDE PARTIE.

LE SILICIUM ET LES MÉTAUX.

On sait, depuis longtemps, que certains métaux sont capables d'agir sur le silicium libre ou naissant pour former des corps dans lesquels ce dernier peut se trouver soit dissous sous forme de cristaux, soit combiné à l'état de siliciure. La découverte de quelques-uns d'entre eux a précédé celle du silicium, l'histoire de certains autres est intimement liée à celle de ce métalloïde.

Vers le commencement du siècle, Davy ⁽²⁾, en faisant agir le métal alcalin, que venait de mettre au jour la pile, sur les terres mélangées de limaille de fer, obtenait des substances métalliques qui, traitées par les acides, régénéraient des terres de même espèce que celles employées dans ses expériences. Ainsi la silice, traitée de cette façon, fournissait un métal blanchâtre qui, sous l'action d'un acide, reproduisait la silice. En 1812, Berzélius ⁽³⁾ relatait, dans les *Annales de Chimie*, un résultat analogue : un mélange de silice et de charbon, chauffé en présence de limaille de fer, donnait encore naissance à un métal blanchâtre que les acides attaquaient en reformant de la silice.

(¹) La présence de certaines matières métalliques explique pourquoi le silicium cristallisé impur, projeté dans l'acide fluorhydrique, dégage parfois de l'hydrogène d'une façon lente, mais prolongée.

(²) DAVY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. LXXV, p. 152.

(³) BERZÉLIUS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. LXXXI, p. 178; 1812.

Cette sorte de *fonte siliciée* a été ensuite l'objet de nouvelles recherches de la part de Boussingault ⁽¹⁾ et de Hahn ⁽²⁾; plus tard, MM. Troost et Hautefeuille ⁽³⁾ ont fait paraître une étude calorimétrique sur les siliciures de fer et de manganèse.

En 1820, Boussingault ⁽⁴⁾ produisit un *alliage de platine et de silicium*, par l'action à haute température d'un mélange de platine, de silice et de charbon. En 1876, il reprit cette étude qu'il étendit à l'iridium et à quelques autres métaux.

Berzélius ⁽⁵⁾, vers 1821, en faisant réagir le potassium sur le fluorure double de silicium et de potassium, admit la formation d'un *siliciure alcalin* décomposable par l'eau. Ses résultats furent, plus tard, contestés par Sainte-Claire Deville ⁽⁶⁾.

Ce dernier, en 1854, en décomposant par la pile un chlorure double d'aluminium et de sodium en présence de matières siliceuses, obtint une *fonte d'aluminium* qui, traitée par les acides, abandonna du silicium cristallisé.

Martins, en 1858 et, peu de temps après, Wœhler ⁽⁷⁾, formaient un *composé de silicium et de magnésium* qui, traitée par l'acide chlorhydrique, les amenait à la découverte d'un *siliciure d'hydrogène gazeux* spontanément inflammable. Dans ce même Travail, Wœhler cite le *siliciure de manganèse*, le *siliciure de cuivre* et le *siliciure d'argent*.

(1) BOUSSINGAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XVI, p. 10, 1821; 5^e série, t. V, p. 168, 1875.

(2) HAHN, *Bulletin de la Société chimique*, 2^e série, t. I, p. 220; 1864.

(3) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 264.

(4) BOUSSINGAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XVI, 1821; 5^e série, t. VIII, 1876.

(5) BERZÉLIUS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXVII; 1824.

(6) SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Comptes rendus*, t. XXXIX; 1854.

(7) MARTINS et WÖHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LIV, p. 218.

Enfin, en 1863, Sainte-Claire Deville et Caron ⁽¹⁾ firent paraître un Mémoire dans lequel ils étudiaient l'action réciproque du *zinc et du silicium* naissant. Le produit qui en résultait fournissait le silicium cristallisé en forme d'aiguilles. Voilà, en quelques mots, l'énumération des travaux les plus importants exécutés sur le sujet qui nous occupe.

On voit, par ce court énoncé, que l'histoire de l'action réciproque des métaux et du silicium présente encore bien des lacunes. Si elle est quelque peu connue pour un certain nombre de corps, il n'en est pas pour lesquels elle le soit d'une façon satisfaisante; l'existence de quelques-uns d'entre eux est douteuse, d'une part, et l'on ne peut guère citer de siliciure dont la composition soit nettement établie, d'autre part. Tout récemment, M. Moissan ⁽²⁾ vient de démontrer que l'argent dissout le silicium sans former, avec lui, de combinaison stable; en même temps, il a fait connaître deux composés parfaitement cristallisés : un siliciure de fer de formule SiFe^2 et un siliciure de chrome de formule SiCr^2 .

J'ai étudié, à mon tour, un certain nombre d'actions que j'ai effectuées soit dans les foyers ordinaires, soit dans son four électrique. Les recherches ont porté indifféremment sur le silicium amorphe ou sur le silicium cristallisé; c'était la forme qui paraissait la plus favorable à la réussite des expériences qui était préférée. Les essais sont compris entre la température ordinaire et le point d'ébullition de l'un des deux éléments réagissants; passé cette limite, l'action peut différer.

Au point de vue de leur action sur le silicium, on peut diviser les métaux en deux groupes : dans le premier, réunir tous ceux qui dissolvent ce métalloïde sans se com-

(1) DEVILLE et CARON, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 163.

(2) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXI; 4 novembre 1895.

biner directement avec lui; comprendre, dans le second, ceux d'entre eux qui s'unissent avec lui pour donner naissance à des siliciures dont on a cherché à établir la composition et les propriétés.

CHAPITRE VII.

MÉTAUX NE SE COMBINANT PAS DIRECTEMENT AVEC LE SILICIUM.

Ce sont, parmi les plus usuels, les métaux alcalins ⁽¹⁾, le zinc, l'aluminium, le plomb, l'étain, l'antimoine, le bismuth, l'or et l'argent.

Métaux alcalins.

L'action du silicium sur les métaux alcalins est mentionnée pour la première fois par Berzélius ⁽²⁾. Il admet que, dans la réduction du fluorure double de silicium et de potassium par le potassium, le silicium mis en liberté se combine au métal en excès pour former du siliciure alcalin. Ce dernier, traité par l'eau froide, se décompose en donnant de la potasse qui se dissout, de l'hydrogène qui se dégage et du silicium amorphe qui se dépose.

Sainte-Claire Deville ne partage pas l'idée de ce chimiste : « Toutes les expériences si nombreuses que j'ai faites, écrit-il, en employant, il est vrai, le sodium, me donnent l'opinion la plus ferme qu'aucune combinaison de ce genre n'existe, du moins que le silicium ne peut retenir que de très faibles quantités de sodium ⁽³⁾. »

De mon côté, je me suis contenté de mettre les deux corps en présence dans des tubes en verre et de suivre

(1) Les métaux alcalino-terreux n'ont pas été étudiés, vu la difficulté que l'on éprouve encore à les obtenir en abondance et dans un état très grand de pureté.

(2) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie de Berzélius*, 2^e édition française.

(3) DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLIX, p. 62; 1857.

l'effet produit jusqu'au point de volatilisation du métal alcalin. A cette fin, ce dernier a été coupé en fragments aussi petits que possible et a été mélangé à du silicium amorphe très pur. Le mélange a été chauffé progressivement dans des tubes à essais et, lorsque le métal alcalin a commencé à distiller, on a mis fin à l'opération. Pendant l'échauffement, il ne s'est manifesté aucune élévation brusque de température indiquant la production d'une réaction; de plus, s'il s'était formé une combinaison, on aurait obtenu soit du siliciure d'hydrogène, soit de la silice en reprenant par l'eau ou par les acides ⁽¹⁾. Or, le produit jeté dans l'eau froide a simplement dégagé de l'hydrogène; dans ce dernier, il n'y avait pas trace de siliciure d'hydrogène gazeux. Quant au résidu, de couleur marron, traité ensuite par les acides, il n'a subi aucune attaque; lavé et séché, il ne contenait ni silice ni siliciure d'hydrogène solide. Inutile d'ajouter que les mêmes résultats ont été acquis en opérant avec du silicium cristallisé. On est donc en droit de dire que le sodium et le potassium n'agissent pas sur le silicium lorsqu'on les chauffe avec lui depuis la température ordinaire jusqu'à celle de leur volatilisation.

Zinc.

Ce métal a été l'objet de très importantes recherches de la part de Sainte-Claire Deville et Caron ⁽²⁾. C'est en chauffant un mélange de zinc, de sodium et de fluorure double de silicium et de potassium qu'ils ont obtenu un culot renfermant ces belles aiguilles de silicium cristallisé. Mais le culot dans lequel on trouve ces magnifiques cristaux est-il constitué par un siliciure de zinc ou par le métal uni-

(¹) En effet, nous verrons plus loin que tous les siliciures traités par l'eau ou par les acides donnent le sel correspondant au métal qui le constitue et du siliciure d'hydrogène ou de la silice.

(²) DEVILLE et CARON, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 163.

quement? Dans le cas où il ne contiendrait pas de silicium combiné, on serait amené à admettre que le silicium est dissous purement et simplement dans le zinc, mais on pourrait encore supposer que ces deux corps s'unissent à une température élevée de façon à former un siliciure et que, à une température plus basse, la décomposition de ce dernier s'effectue avec mise en liberté du silicium qui cristallise au sein du bain encore liquide. Les expériences suivantes font pencher vers la dissolution pure et simple pour le cas du zinc.

Si l'on prend un culot et si on le traite par un acide, l'acide chlorhydrique par exemple, il n'abandonne que du silicium cristallisé (1). Il se sépare bien une matière pulvérulente de couleur marron que l'on pourrait considérer comme du silicium amorphe, mais cette poudre ténue, examinée au microscope, est formée de particules parfaitement cristallisées. Il n'y a donc pas trace de silicium amorphe pouvant être la conséquence de la présence d'un siliciure qui, pendant l'attaque, aurait abandonné son métal à l'acide et déposé le métalloïde comme le font certains carbures. De plus, les gaz dégagés dans cette opération ne contiennent pas d'hydrogène silicié et dans le résidu de l'attaque ni dans les eaux on ne trouve de silice. Il suit de là que, à l'instant où le zinc se solidifie, tout le silicium qu'il renferme s'y trouve à l'état dissous. Mais il se peut qu'au moment de la réduction du fluorure double par le sodium, le silicium naissant se combine au zinc,

(1) Il faut, pour cela, que le culot soit bien propre. En effet, lorsqu'il sort du creuset, sa surface est recouverte d'une couche de matière blanchâtre plus ou moins épaisse qui provient des parois intérieures de ce dernier. On la détache aussi complètement que possible, et l'on plonge ensuite le culot dans un premier bain acide qui, tout en l'attaquant superficiellement, achève d'en détacher les particules étrangères. Après cette opération seulement, on plonge le culot bien lavé dans un second bain acide pur qui permet d'effectuer ensuite les expériences ci-dessus décrites.

puis que, cette combinaison n'étant pas stable à une température relativement basse, le métalloïde se sépare du métal et cristallise avant que ce dernier n'ait atteint son point de solidification. Si l'on essaie de dissoudre directement le silicium amorphe dans le zinc en fusion; si, par exemple, après l'avoir chauffé dans un creuset, on lui projette du silicium amorphe et qu'on agite de façon à faciliter les contacts, on constate que la dissolution n'a pas lieu : dans le culot, on ne trouve pas traces de silicium. Ce fait semblerait exclure l'hypothèse de la dissolution de ce métalloïde et porterait à admettre la formation d'un siliciure au moment de la réaction; il n'en est rien. Comme nous l'avons reconnu plus tard, le silicium s'oxyde facilement avant le rouge; il s'ensuit que chacune de ses particules, avant de pénétrer à l'intérieur du métal en fusion, se recouvre d'une couche de silice, si mince soit-elle, et cette dernière, supprimant le contact des deux corps, entrave la pénétration du silicium dans le métal. Il faudrait que cette pellicule de silice fût réduite au préalable, ce dont le zinc est incapable, ou bien qu'elle fût évitée, ce à quoi l'on arrive de la façon suivante : on prend la scorie noirâtre résultant de l'action du potassium ou du sodium sur le fluorure double de silicium et de potassium, on la mélange au zinc en fusion; elle abandonne au métal le silicium amorphe qu'elle renferme et l'on retrouve ce dernier parfaitement cristallisé dans le culot.

Cette expérience montre que le zinc est capable d'effectuer la dissolution directe du silicium. Peut-il se combiner avec lui à une température très élevée? Les deux corps ont été mis en présence à la température fournie par le four électrique; il y avait lieu de penser que la combinaison serait facilitée à la faveur de la surchauffe qui se manifeste brusquement. C'est le four à tube qui a été utilisé. Dans une première expérience, le zinc a distillé complètement et est venu se condenser sur les parois froides du récipient,

puis le silicium s'est dégagé lui aussi et est allé se déposer à un autre endroit moins éloigné, de sorte qu'après l'expérience, on n'a trouvé trace ni de zinc ni de silicium au fond du tube. Dans un second essai, de durée insuffisante pour amener la distillation complète du zinc, on a retrouvé un culot métallique dans lequel existait du silicium dissous; il n'y avait pas de silicium combiné ⁽¹⁾.

Analyse des culots. — Il fallait s'assurer aussi exactement que possible de la nature des corps formés dans chacune de ces circonstances : une analyse qualitative nous a paru généralement suffisante. Les culots, provenant soit du four Perrot, soit du four électrique, ont été soigneusement nettoyés puis divisés en fragments et soumis à l'action de l'acide chlorhydrique étendu. Les gaz dégagés ont été recueillis et examinés : ils n'étaient pas spontanément inflammables et lorsqu'on les approchait d'une allumette, ils brûlaient sans produire de fumées blanches de silice. Introduits dans des cloches courbes sur le mercure et chauffés fortement, ils ne changeaient pas de volume; il en était de même lorsqu'on les agitait avec de la potasse. Ces résultats excluent la présence du siliciure d'hydrogène. L'attaque terminée, on a obtenu une liqueur et un résidu. Ce dernier a été soigneusement lavé à l'eau acidulée d'abord, à l'eau ordinaire ensuite, filtré, séché et traité par l'acide fluorhydrique : son poids n'a pas varié. Le silicium qu'il renfermait était donc exempt de silice. La liqueur filtrée a été évaporée jusqu'à dessiccation complète, puis chauffée jusqu'à 200° pour insolubiliser la silice; en reprenant par l'acide chlorhydrique, on a constaté que tout se dissolvait. Donc, les eaux d'attaque ne renfermaient pas de silice. Ce qui permet de conclure que

(1) Le silicium cristallisé a été préféré pour les opérations au four électrique, parce qu'il suffit que le silicium amorphe retienne des traces d'humidité pour qu'il soit projeté en dehors du creuset par suite de l'échauffement brusque qui a lieu.

le zinc dissout le silicium, mais ne se combine pas avec lui ⁽¹⁾.

Nota. — Des expériences analogues, effectuées au four Perrot, en substituant le cadmium au zinc, ont montré que, de même que ce dernier, le cadmium ne se combine pas au silicium.

Aluminium.

Les plus importants travaux touchant ce métal sont de Sainte-Claire Deville, d'une part, et de Wœhler, d'autre part. Sainte-Claire Deville a analysé un culot d'aluminium provenant d'une préparation qui consistait à faire passer du chlorure de silicium en vapeurs sur le même métal contenu dans une nacelle chauffée dans un tube en verre. Il a trouvé un alliage de silicium et d'aluminium correspondant à la formule Si Al^2 ⁽²⁾, mais ce chimiste ne dit pas si les deux corps étaient réellement combinés.

Wœhler ⁽³⁾ de son côté, sans faire connaître la formule de la substance métallique dans laquelle on trouve le silicium cristallisé fourni par sa méthode, admet toutefois l'existence d'un siliciure dans le culot. Ce dernier, d'après lui, donnerait naissance à de la silice gélatineuse lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, et il indique même de reprendre le résidu par l'acide fluorhydrique, afin de détruire cette dernière.

Plus récemment, Winckler ⁽⁴⁾ a repris la question et a

⁽¹⁾ Il a été plusieurs fois constaté que le culot de zinc, obtenu par le procédé de Deville, renfermait du sodium. Les résultats précédents se rapportent à des préparations dans lesquelles on avait diminué la proportion de métal alcalin et qui fournissaient, par suite, des culots n'en renfermant que de faibles traces.

⁽²⁾ DEVILLE, *Comptes rendus*, t. XLII, p. 49, année 1856.

⁽³⁾ WÖHLER, *Ann. de Pogg.*, t. XCVII, p. 484; et *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. XXI, p. 266.

⁽⁴⁾ WINCKLER, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCI, p. 193.

trouvé que les culots d'aluminium silicifère répondaient à l'existence d'un siliciure de composition Si^3Al^2 .

On voit qu'il n'y a pas entente sur la formule du siliciure d'aluminium, de sorte qu'il est bien permis d'émettre des doutes sur son existence. La première question qui se pose est donc la suivante : les culots obtenus vers 1000° et dans lesquels on trouve le silicium cristallisé sont-ils constitués oui ou non par un siliciure ou seulement par le métal pur ? En les attaquant par l'acide chlorhydrique concentré pour mettre les cristaux de silicium en liberté, on constate bien, comme l'indique Wœhler, l'apparition d'une matière gélatineuse, blanchâtre, plus ou moins épaisse, que l'on peut facilement prendre pour de la silice, mais ce dépôt disparaît dès qu'on ajoute de l'acide sulfurique et que l'on chauffe. En reprenant par l'eau, on a une liqueur parfaitement limpide, et les cristaux de silicium, bien lavés sur un filtre et examinés ensuite au microscope, s'en montrent complètement exempts. Il est évident que cette substance gélatineuse, qu'il est si facile de prendre pour de la silice, n'est autre que du chlorure d'aluminium insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Il suffit, en effet, d'attaquer un fragment d'aluminium pur par ce liquide pour voir apparaître cette sorte de gelée en couche de plus en plus épaisse qui entrave l'attaque au bout de quelques instants, et finit par l'arrêter complètement.

On peut ensuite faire remarquer que les expériences précédentes ont été effectuées au voisinage de 1000° . Or, rien ne prouve qu'à des températures différentes, plus basses ou plus élevées, la formation du siliciure ne puisse avoir lieu. On a donc cherché à savoir ce qui se passe quand on chauffe les deux corps depuis le voisinage du point de fusion de l'aluminium jusqu'à son point d'ébullition, le silicium mis en action se présentant à l'état libre ou à l'état naissant.

D'abord, si l'on chauffe un mélange de silicium amorphe et d'aluminium en poudre progressivement, jusque vers le point de fusion du métal, on constate, au moyen d'une pince thermoélectrique plongée dans le mélange, que la température s'élève bien peu à peu, mais cette élévation graduelle n'est due évidemment qu'à l'échauffement croissant produit par le foyer. En aucun moment, on ne constate de déviation brusque de l'aiguille du galvanomètre qui serait provoquée par l'entrée en combinaison du mélange amené peu à peu à la température convenable.

Si l'on projette du silicium amorphe sur de l'aluminium fondu, si, après avoir fortement agité de façon à renouveler les contacts, on donne un bon coup de feu et si l'on abandonne le tout au refroidissement de façon à permettre au culot de se former, on trouve ensuite un métal qui, traité par les acides, dépose du silicium cristallisé, mais il ne renferme nullement de siliciure d'aluminium ⁽¹⁾.

Vers 1000° ou 1200°, le silicium et l'aluminium, chauffés ensemble, ne se combinent pas. Ce résultat a été obtenu en traitant tout simplement les culots résultant de la préparation du silicium cristallisé.

Pour des températures voisines de 1600°, les conclusions sont les mêmes. Il a suffi encore d'analyser les culots obtenus au four à vent alimenté par un mélange de coke et de charbon de cornue. On y réduisait la silice par l'aluminium en présence de fluorure de calcium comme fondant.

Pour savoir ce qui se passait à des températures plus

(¹) Ici, contrairement à ce qui a lieu pour le zinc, le silicium amorphe que l'on projette sur le métal fondu se dissout parfaitement, malgré qu'il se forme une petite pellicule de silice à la surface des grains métalloïdiques lorsqu'ils tombent sur le métal en fusion. C'est que l'aluminium est capable de réduire cette dernière et de mettre à nu le silicium, ce que ne pouvait faire le zinc.

élevées, il a fallu recourir au four électrique. Les premiers essais ont été effectués dans des fours chauffés au moyen de courants de 50 volts et de 350 ampères environ. On mettait en présence de l'aluminium soit du silicium libre, soit de la silice. Les culots métalliques qui en résultaient renfermaient toujours du silicium libre, cristallisé; on n'y trouvait pas de silicium combiné.

Enfin, on a fait agir des courants plus puissants, 1000 ampères et 50 volts environ, qui volatilisaient très rapidement l'aluminium. Même à cette température, il ne se formait pas de siliciure d'aluminium.

Analyse des culots. — On s'est d'abord assuré que du silicium ne disparaissait pas à l'état d'hydrogène silicié avec l'hydrogène qui se dégageait lors des attaques des culots par l'acide chlorhydrique. A cet effet, il a d'abord été constaté que le gaz dégagé n'était pas spontanément inflammable, ce qui a lieu avec un hydrogène souillé de gaz silicié. On l'a fait brûler et l'on s'est convaincu que la combustion s'effectuait sans production de silice. Enfin le même gaz, traité par la potasse, n'a pas varié de volume d'une façon appréciable et, dirigé à travers un tube en verre chauffé au rouge, il n'a pas donné un dépôt tel qu'il fût possible d'affirmer qu'il contenait de l'hydrogène silicié. En un mot, le gaz dégagé paraissait constitué uniquement par de l'hydrogène.

Le résidu de l'attaque, examiné au microscope, ne contenait que du silicium cristallisé. Du reste ce même résidu, repris par l'acide fluorhydrique et pesé avant et après le traitement, n'a pas varié de poids.

Le point capital consistait à s'assurer que la liqueur chlorhydrique, chargée d'aluminium, ne renfermait pas de silicium à l'état de silice. A cet effet, elle a été évaporée à siccité au bain de sable, puis reprise par l'acide chlorhydrique concentré. Si le résidu renfermait de la silice, cette dernière, rendue inattaquable, devait refuser

de se dissoudre à nouveau dans ce liquide; or, tout a disparu dans l'acide. Enfin, comme contrôle, on a prélevé une petite quantité du résidu obtenu sur le bain de sable et on l'a calciné fortement dans un creuset de platine jusqu'à ce que son poids fût constant. Cela fait, on l'a traité par quelques gouttes d'acide fluorhydrique en présence de l'acide sulfurique et l'on a évaporé à siccité, puis calciné à nouveau. S'il était souillé de silice, l'acide fluorhydrique devait la faire disparaître à l'état de fluorure de silicium et le creuset devait diminuer de poids après cette nouvelle calcination. Cela n'a pas eu lieu. Voici les résultats de deux expériences :

	Première expérience.	Deuxième expérience.
Avant la calcination; pris.	0 ^{gr} , 1470	0, 2390
Après traitement par l'acide fluor- hydrique et nouvelle calcination; } ...	0 ^{gr} , 1455	0, 2385
retrouvé :		

Tous ces résultats amènent à conclure que l'aluminium, mis en présence du silicium libre ou naissant et chauffé graduellement avec lui depuis la température ordinaire jusqu'à son point d'ébullition, forme un culot qui, revenu à la température ordinaire, ne contient que du silicium cristallisé; il ne renferme pas de siliciure métallique, les quantités de siliciure d'hydrogène ou de silice résultant de l'action des acides, étant très faibles, nulles la plupart du temps. Il faut donc admettre que toutes les formules données jusqu'ici pour représenter le siliciure d'aluminium, sans la moindre concordance, du reste, ne répondent à aucune réalité; elles ont été probablement obtenues en considérant le silicium total existant dans les culots sans que l'on cherchât à faire la part du silicium libre et de celui qui pouvait s'y trouver à l'état de combinaison. Si parfois l'attaque des culots par les acides entraîne la formation d'un peu de silice, il faut plutôt en

attribuer la cause aux impuretés de l'aluminium, fer et cuivre, par exemple, qui donnent des siliciures plus ou moins attaquables par les acides avec dépôt de cette matière.

Plomb.

Dans une première expérience, l'on a essayé de combiner le plomb au silicium naissant obtenu par le procédé de Sainte-Claire Deville et Caron, dans lequel on avait remplacé le zinc par ce métal. On a pris : fluorure double : 300^{gr}; sodium en fragments : 80^{gr}; plomb pauvre : 400^{gr}.

Une première chauffe, effectuée à la température maxima du four Perrot dans un creuset n° 12, a donné une scorie noire au-dessous de laquelle se trouvait le culot de plomb. La couleur de la scorie montrait déjà que la majeure partie du silicium était restée empâtée dans cette dernière. Le culot métallique, en effet, traité par l'acide azotique, se dissolvait complètement sans laisser un résidu appréciable de silice ou de silicium. Une seconde chauffe a été effectuée avec les mêmes proportions, mais l'on a eu bien soin de multiplier les contacts par l'agitation au moyen d'une tige d'argile. De cette façon, la scorie obtenue était plus blanche, et, au-dessous de cette dernière, se retrouvait un culot mou et cassant en même temps. Des fragments ont été prélevés en différents points et ont été ensuite soumis à l'action de l'acide azotique. Ce dernier n'a abandonné que du silicium cristallisé, mais il n'était pas réparti uniformément dans toute la masse; la partie inférieure du culot en renfermait très peu, tandis que le dessus, en contact direct avec la scorie, en contenait davantage. Dans la liqueur, pas plus que dans le résidu, on n'a trouvé de silice. Par conséquent, il n'existait pas de siliciure dans le métal.

La température fournie par le four Perrot ne dépassant guère 1200°, il était bon de savoir ce que devenaient le sili-

cium et le plomb lorsqu'on les mettait en présence à des températures plus élevées. On a d'abord chauffé, au four électrique, un mélange de 15^{gr} de silicium et de 150^{gr} de plomb. L'opération s'est effectuée dans un tube en charbon que l'on a maintenu pendant deux minutes sous un courant de 350 ampères et de 60 volts. Le tout a coulé le long du tube et l'on a retrouvé, après refroidissement, un culot qui, traité par l'acide azotique, n'a abandonné que du silicium cristallisé. Enfin, pour être bien sûr de porter le mélange à la température d'ébullition du plomb, on a expérimenté avec un creuset en charbon dans lequel on a introduit 20^{gr} de silicium et 500^{gr} de plomb, et l'on a chauffé avec le même courant pendant quatre à cinq minutes environ. Au bout de quelques instants, la vapeur de plomb se dégageait en abondance et, après refroidissement, le poids du culot n'était plus que de 350^{gr} environ. Ce dernier ne renfermait encore que du silicium cristallisé sans trace de siliciure. De tels résultats permettent de conclure que le plomb, mis en présence du silicium depuis la température ordinaire jusqu'à sa température d'ébullition, ne se combine pas avec lui; il le dissout simplement.

Analyse. — Pour reconnaître que les différents culots ne renfermaient pas de silicium combiné, on les a attaqués au moyen de l'acide azotique. Le résidu, bien lavé, puis examiné au microscope ou bien traité par l'acide fluorhydrique, n'a décelé que le silicium cristallisé. Quant à la liqueur, elle a été additionnée d'acide sulfurique pur et en excès et évaporée jusqu'à dessiccation complète. Ensuite on a prélevé un peu de la poudre ainsi obtenue et on l'a calcinée au chalumeau jusqu'à ce que son poids ne changeât pas; ceci fait, elle a été additionnée d'acide fluorhydrique dans une capsule de platine en présence d'acide sulfurique. Si elle avait contenu de la silice (provenant d'un siliciure supposé dans le culot), cette dernière

aurait disparu à l'état de fluorure de silicium, de sorte que le résidu, évaporé à nouveau, pour chasser les vapeurs d'acide fluorhydrique, puis introduit dans un creuset de porcelaine, aurait donné un poids inférieur au précédent. On a constaté qu'il n'avait pas changé, ce qui excluait la présence de la silice, d'où celle du siliciure.

Étain.

Avec ce métal on a effectué trois séries d'expériences : 1° au four Perrot; 2° au four à réverbère; 3° au four électrique.

Au four Perrot, on a chauffé dans un creuset un mélange de fluorure doublé de silicium et de potassium (300^{gr}), de sodium (80^{gr}) et d'étain (400^{gr}). Après réaction, on a obtenu un culot qui était constitué par de l'étain ne renfermant que du silicium cristallisé.

Au four à réverbère, on a chauffé dans un tube en porcelaine, traversé par un courant d'hydrogène, une nacelle de porcelaine renfermant un mélange d'étain (40^{gr}) et de silicium (1^{gr}, 500). La chauffe a été effectuée au moyen de charbon de cornue de façon à produire une température très élevée. Après refroidissement, on a obtenu un culot qui était constitué uniquement par de l'étain dans lequel se trouvait du silicium cristallisé.

Enfin, on a fait réagir au four électrique, dans un grand creuset de charbon, un mélange de 500^{gr} d'étain et de 50^{gr} de silicium. Le courant fourni a été, pendant quelques minutes (3 minutes environ) de 1000 ampères et de 50 volts. Le culot, obtenu après refroidissement, était un peu mou et très cassant en même temps ⁽¹⁾. La cassure laissait paraître un très grand nombre de lamelles cristallines brillantes. Plusieurs fragments, soumis à l'analyse,

(1) Pendant le refroidissement, le culot a roché; le métal ainsi séparé était constitué par de l'étain pur.

ont montré que cette masse métallique n'était constituée que par de l'étain ayant dissous une grande quantité de silicium. Donc, l'étain, chauffé avec le silicium jusqu'à sa température d'ébullition, se comporte comme le plomb ; il dissout le silicium, mais ne se combine pas avec lui ; toutefois, la quantité dissoute est beaucoup plus grande qu'avec ce dernier métal.

Analyse. — Pour isoler le silicium cristallisé dans l'étain, on a attaqué le culot par l'acide chlorhydrique. Mais il fallait s'assurer, en même temps, que le métal ne renfermait pas de siliciure d'étain. A cet effet, le résidu, constitué apparemment par des cristaux de silicium, après avoir été convenablement desséché à l'étuve, a été traité par l'acide fluorhydrique : il n'a pas changé de poids ; donc, il ne contenait pas de silice. La liqueur d'attaque n'en renfermait pas non plus ; car, évaporée à siccité afin d'insolubiliser celle qui pouvait s'y trouver et reprise ensuite par l'acide chlorhydrique, elle s'est redissoute entièrement.

Antimoine et bismuth.

On a essayé de combiner chacun de ces deux corps avec le silicium : 1° en faisant agir ce dernier élément à l'état naissant ; 2° directement à température élevée. Les expériences ont d'abord porté sur l'antimoine.

Pour réaliser la première expérience, on a chauffé dans un creuset, au four Perrot, du fluorure double de silicium et de potassium (150^{gr}), du sodium (40^{gr}) et de l'antimoine métallique (200^{gr}) en maintenant pendant une demi-heure environ la température maxima fournie par le four. L'opération terminée, on a trouvé au fond du creuset un culot métallique d'antimoine dans lequel avait cristallisé beaucoup de silicium (1).

(1) Le culot, à section métallique très brillante, ne tardait pas à se ternir par suite de la présence d'un peu de métal alcalin.

Un certain nombre d'essais ont ensuite été effectués au four électrique en chauffant, dans des creusets en charbon, des mélanges de silicium (10^{gr}) et d'antimoine (90^{gr}) au moyen de courants de 300 ampères et de 50 volts environ. Pendant l'opération, il se dégageait des fumées blanches en abondance. Si la chauffe ne durait pas trop longtemps (quelques minutes seulement), tout l'antimoine n'avait pas le temps de distiller et l'on retrouvait un culot métallique, d'aspect bleuâtre, très fragile, à cassure blanc d'argent, présentant de nombreuses lamelles cristallines. Il ne renfermait que du métal pur dans lequel le silicium se retrouvait à l'état cristallisé.

Analyse. — Un fragment de culot, soigneusement nettoyé, a été attaqué par l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide azotique. On a obtenu une liqueur et un résidu cristallin. Après filtration, on l'a examiné au microscope : c'était du silicium en beaux cristaux. Quant à la liqueur, elle a été traitée de façon à insolubiliser la silice, et le résidu, repris ensuite par l'acide chlorhydrique, s'est redissous entièrement. Ce qui prouve que la solution ne renfermait pas de silice.

Le bismuth a été l'objet de deux expériences analogues et a été analysé de la même façon, avec cette différence que l'attaque se faisait au moyen de l'acide azotique et que l'on filtrait la liqueur très acide sur du coton d'amiant. Elle a fourni les mêmes résultats.

La conclusion sera la suivante : l'antimoine et le bismuth, chauffés avec le silicium depuis la température ordinaire jusqu'à leur point de fusion, ne se combinent pas avec lui.

Or.

Avec l'or, on a expérimenté au four à réverbère. On a pris 4^{gr} de silicium et 28^{gr} d'or précipité, chimiquement pur. Les deux substances, intimement mélangées et forte-

ment tassées dans une nacelle en porcelaine, ont été chauffées au four à réverbère dans un tube de même nature, traversé par un courant d'hydrogène. Après refroidissement, on a trouvé un certain nombre de grains métalliques jaunes, répandus çà et là dans la nacelle. Ils étaient durs et cassants; leur section présentait des facettes ardoisées franchement cristallines. C'était de petits culots d'or traversés dans tous les sens par de beaux cristaux de silicium; il n'y avait pas trace de siliciure.

Analyse. — Pour s'assurer que les grains ne renfermaient pas de siliciure d'or, on les a attaqués par l'eau régale. Après que l'attaque a été complète, on a étendu d'eau et filtré. Sur le filtre, on a trouvé un résidu cristallin qui, examiné au microscope, se montrait uniquement constitué par du silicium cristallisé. D'ailleurs, un poids donné de ce dernier, bien lavé et séché, a été soumis à l'action de l'acide fluorhydrique dans une capsule de platine. Après l'opération, qui a paru sans effet, on a étendu d'eau, séparé le liquide d'avec les cristaux sur filtre taré et séché le tout à l'étuve. On a retrouvé le même poids. Donc, le résidu ne renfermait pas de silice. Quant à la liqueur tenant l'or en dissolution, elle a été évaporée au bain-marie, puis chauffée sur un bain de sable afin d'insolubiliser la silice, s'il en existait. Après refroidissement, le tout a été repris par l'eau régale, étendu d'eau et filtré. Le filtre n'a rien retenu; par conséquent, il n'y avait pas de silice dans les eaux. L'or ne s'était pas combiné avec le silicium, il l'avait dissous seulement.

CHAPITRE VIII.

MÉTAUX SE COMBINANT DIRECTEMENT AVEC LE SILICIUM.

On peut citer les métaux suivants : le magnésium, le nickel, le cobalt, le fer, le chrome, le manganèse, le cuivre, le platine. Les siliciures de fer et de chrome vien-

nent de faire l'objet d'une étude spéciale de la part de M. Moissan ; je ferai connaître les autres.

Siliciure de magnésium.

Le siliciure de magnésium a été le but de nombreuses recherches. C'est en 1858 que la formation de ce composé a été observée pour la première fois par Martins ⁽¹⁾ : en traitant par l'acide chlorhydrique une scorie provenant de la préparation du magnésium, il obtint un gaz spontanément inflammable. Peu de temps après, Wœhler ⁽²⁾ produisit le même gaz en traitant par le réactif précédent la substance qu'il retirait d'un creuset dans lequel était chauffé un mélange de chlorure de magnésium, de fluorure double de silicium et de sodium, de chlorure de sodium et de sodium coupé en petits fragments. Quelques globules, isolés difficilement de la scorie, furent analysés et lui donnèrent un siliciure assez voisin de la formule Mg^4Si^3 . En 1865, Geuther ⁽³⁾, poursuivant les recherches de Wœhler, réussit à préparer un corps de formule Mg^5Si^3 en chauffant un mélange de magnésium et de fluorure double de silicium et de sodium. Vers la même époque, deux autres chimistes, Phipson en 1864 et Parkinson en 1867, démontrèrent que le résultat de la réduction de la silice par le magnésium, projeté dans l'acide chlorhydrique, dégagait du gaz hydrogène silicié. Enfin, Winkler ⁽⁴⁾ a fait réagir les deux éléments l'un sur l'autre.

J'ai, de mon côté, effectué un certain nombre d'essais au four électrique, au four Perrot, sur la grille à gaz, dans le four à réverbère et finalement dans des tubes à essais. En chauffant, pendant quelques minutes, un mélange de

⁽¹⁾ *Annales de Chimie*, 3^e série, t. LIV, p. 218.

⁽²⁾ *Ibid.*, p. 224.

⁽³⁾ GEUTHER, *Berichte*, t. XXIII, p. 2642.

⁽⁴⁾ WINKLER, *Berichte*, t. XXIII, p. 2642.

silicium cristallisé et de magnésium dans un four à tube, au moyen d'un courant de 300 ampères et de 60 volts, on a obtenu, après refroidissement, d'abord un corps amorphe, pulvérulent, d'aspect cendré, qui consistait en un dépôt formé du côté de l'orifice de sortie du tube en charbon. C'était la vapeur de magnésium qui, en venant se condenser vers cette extrémité, s'était oxydée et azoturée par suite de son contact avec l'air. Dans le fond du tube se trouvait un culot métallique, bleuâtre, bien fondu et traversé d'un grand nombre de cristaux. Il était constitué par du siliciure de magnésium empâté de cristaux de silicium et de siliciure de carbone.

L'eau l'attaquait à froid, avec dégagement d'hydrogène. L'acide chlorhydrique froid donnait lieu à une action très vive et dégageait du gaz silicié spontanément inflammable. Quelques expériences, exécutées de la même façon, ont montré que le silicium et le magnésium se combinent très facilement au four électrique, mais il n'a pas été jusqu'ici possible de réaliser un composé exempt d'impuretés et, par suite, de déterminer sa formule.

On peut encore unir directement les deux corps au four Perrot en chauffant un mélange intime de silicium amorphe et de poudre de magnésium. Mais l'opération ainsi effectuée présente deux inconvénients : d'abord les gaz du foyer (azote, oxygène, gaz carbonique) agissent sur les deux éléments avant leur combinaison et les transforment peu à peu en silice et en magnésie. En outre, on ne peut pas savoir au juste à quel moment s'accomplit la réaction ; il en résulte que le creuset n'est retiré du four que quelque temps après qu'elle s'est effectuée, et l'action nuisible des gaz continuant à se faire sentir, la poudre se trouve de plus en plus altérée.

Les essais effectués sur la grille à gaz, dans des tubes en verre de Bohême traversés par un courant d'hydrogène, n'ont encore donné que de médiocres résultats. Il en est

de même des expériences tentées au four à réverbère dans des tubes en porcelaine. La réaction est rarement spontanée et complète; il distille beaucoup de magnésium, qui vient réduire la surface intérieure des tubes.

Les meilleurs résultats ont été obtenus au moyen de tubes à essais sur le bec de Bunsen, avec des mélanges intimes de métal en poudre et de silicium amorphe (avec le silicium cristallisé, la surface seule de chaque fragment est attaquée; de sorte que l'intérieur des cristaux ne prend pas part à la combinaison). On commence par bien dessécher le tube et les deux corps, en les portant dans une étuve à 150°, puis on introduit le mélange dans ce dernier, en l'y tassant fortement, et on le recouvre d'une petite couche de magnésie. Le tube est ensuite chauffé tout doucement sur un bec de Bunsen : avant la température du rouge, le mélange est porté à l'incandescence aux points chauffés, et la chaleur qui la provoque se propage graduellement dans la masse sans la moindre projection. Par suite de la forte élévation de température qui se fait brusquement, le tube est fondu, bosselé en certains points, et, de plus, il est noirci à l'intérieur, à cause de l'action réductrice du magnésium sur ses parois. On l'abandonne au refroidissement, à l'abri de l'air, en bouchant son orifice; puis la couche de magnésie est écartée.

Un certain nombre d'essais effectués avec des proportions variables d'éléments réagissants amènent à considérer comme possible l'existence de deux siliciures différents. Si, en effet, on mélange les deux corps dans les proportions d'un atome de silicium pour deux atomes de magnésium, on obtient une poudre bleue attaquable par l'eau froide, avec dégagement lent d'hydrogène. La solution de chlorure d'ammonium froide produit une action violente; souvent même elle donne lieu à des explosions très vives, dues, sans doute, à l'hydrogène silicié formé et à la présence de l'air, entraîné par la poudre au moment où on

la projette. La chaleur dégagée est telle qu'il faut refroidir pour empêcher que la matière ne soit entraînée hors du vase. Tout se dissout et la liqueur prend une réaction franchement alcaline. L'acide chlorhydrique l'attaque complètement à froid, en dégageant un gaz qui prend feu spontanément. A la surface du liquide apparaît une substance de couleur crème, que forme le gaz en brûlant, mêlée d'un peu de silicium amorphe provenant de la combustion incomplète de ce dernier. L'acide fluorhydrique en solution agit encore avec plus de violence que le liquide précédent. L'acide azotique et l'acide sulfurique étendus produisent le même effet; l'acide azotique concentré donne des vapeurs rutilantes, de la silice et de la magnésie.

Si l'on mélange le silicium et le magnésium dans la proportion d'un atome de chacun d'eux, on obtient une poudre d'un bleu plus foncé que l'eau froide n'attaque plus. Ce même liquide, à l'ébullition, ne produit qu'un faible dégagement d'hydrogène, que l'on peut attribuer à la présence d'un peu de magnésium libre. Le chlorure d'ammonium froid n'a qu'une action insignifiante qui ne tarde pas à cesser; à chaud, tout disparaît. Les acides produisent le même effet que plus haut. Les analyses effectuées sur ces poudres amorphes n'ont pas donné de résultats satisfaisants, à cause de la silice et de la magnésie qui les souillent presque toujours.

Siliciure de nickel et siliciure de cobalt.

Préparation. — Si l'on fait agir le silicium sur le nickel ou sur le cobalt, dans un four à réverbère, on constate qu'il se forme un siliciure. Il suffit, pour cela, de placer le métalloïde (10 parties) et le métal (90 parties) divisés en fragments dans une nacelle en porcelaine introduite dans un tube de même matière traversé par un courant d'hydrogène. En effectuant une forte chauffe au moyen

du charbon de cornue concassé, l'on obtient, après refroidissement, un métal renfermant du silicium combiné. Il est d'abord facile de constater que les fragments métalliques, qui seraient restés séparés s'ils avaient été chauffés seuls, se sont soudés les uns aux autres de façon à constituer un bloc unique. Le mélange a pris la forme allongée de la nacelle et est devenu d'aspect métallique gris cendré. De plus il est sillonné, suivant toute sa longueur, de nombreuses stries qui sont dues incontestablement à un siliciure dont la cristallisation s'est faite dans un excès de métal. Le lingot est d'une dureté excessive, très difficile à casser; on y arrive avec d'autant plus de peine que la proportion de métal est plus grande. La cassure possède une section nettement cristalline.

L'expérience a montré que le meilleur moyen d'entraîner le métal en excès pour isoler les cristaux consistait à traiter le culot réduit en fragments par un acide très étendu, l'acide azotique, de préférence. Toutefois, ce procédé n'est pas sans un petit inconvénient, le siliciure de nickel étant un peu attaqué, lui aussi, et la silice formée, assez volumineuse, recouvrant et le siliciure et le métal, entrave de plus en plus l'action du liquide. Il faut des lavages à l'acide fluorhydrique fréquents et rapides pour éliminer cet oxyde.

En chauffant le même mélange à la forge Deville, dans des creusets Doulton protégés des gaz du foyer, on arrive aux mêmes résultats.

Si l'on substitue au métal son oxyde (1 atome de silicium environ pour 1 molécule d'oxyde) et si l'on place un tel mélange dans une nacelle en porcelaine chauffée dans un tube de même nature traversé par un courant d'hydrogène, on n'obtient que de médiocres résultats, quelle que soit la température à laquelle on porte le four à réverbère où s'effectue l'opération. La température est insuffisante, sans doute, car le même produit, tassé dans un creuset de

porcelaine entouré d'un mélange de rutile et de charbon contenu dans un creuset Doulton et chauffé à la forge Deville, a fourni une masse pulvérulente, constituée par de la silice, de l'oxyde métallique et par de nombreux cristaux de siliciure disséminés dans la masse. Bien que l'on traitât cette dernière successivement par l'acide azotique étendu et par l'acide fluorhydrique, les impuretés s'éliminaient difficilement, de sorte que les analyses des cristaux pouvaient être entachées d'erreurs.

Les meilleurs résultats ont été fournis par le four électrique. On y chauffait, dans des creusets en charbon, 10 parties en poids de silicium et 90 parties de métal. La chauffe s'effectuait au moyen de courants de 350 ampères et de 50 volts environ; elle durait d'autant plus que le mélange se trouvait en quantité plus grande. Dès les premiers instants, la combinaison se produit, puis le métal en excès distille et se sépare du siliciure qui finit par rester à peu près pur. A ce moment, on met fin à l'opération, sans quoi le siliciure distillerait lui-même rapidement et le creuset ne tarderait pas à être vidé. Le culot ainsi obtenu est blanc grisâtre, très dur et très cassant. On nettoie sa surface, on le réduit en petits fragments que l'on traite par l'acide azotique très étendu afin d'enlever le peu de métal libre qui peut rester. Le résidu, lavé et séché, est un composé correspondant à la formule SiNi^2 ou SiCo^2 .

Propriétés. — Le siliciure de nickel et celui de cobalt sont des corps d'aspect franchement métallique, de couleur gris d'acier, parfaitement cristallisés. La densité du siliciure de nickel est de $7^{\circ}, 2$ à 17° : celle du siliciure de cobalt a été trouvée un peu plus faible: l'expérience a donné $7^{\circ}, 1$ à la même température. Ils sont plus facilement fusibles que le silicium ou le métal pur. Ils résistent aux plus fortes températures sans se décomposer.

Le fluor les attaque avec incandescence dès la température ordinaire avec dégagement de fumées blanches dues

au fluorure de silicium formé; dans le chlorure sec, ils brûlent de même avec incandescence vers le rouge; le brome et l'iode agissent difficilement. L'oxygène les altère au rouge, surtout s'ils sont parfaitement pulvérisés, et les transforme en une poudre grisâtre résultant de leur oxydation; chauffés fortement à l'air, ils subissent le même effet.

L'acide fluorhydrique gazeux et sec, passant dans un tube de platine chauffé, dans lequel se trouvent ces siliciures, les attaque au voisinage du rouge en donnant un gaz que l'on peut faire brûler à la sortie. L'acide chlorhydrique gazeux et sec agit lentement vers le rouge; il donne en même temps que du chlorure métallique des vapeurs qui, amenées dans la cuve à eau, abandonnent de la silice et de l'hydrogène. L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique gazeux et secs produisent un effet analogue.

L'eau froide n'a pas d'action sur ces cristaux, mais, au rouge sombre, dans un tube en porcelaine chauffé sur une grille à gaz, la vapeur d'eau est décomposée en oxygène qui se fixe sur le siliciure et en hydrogène qui se dégage. Il a été facile de constater l'augmentation de poids du siliciure en le plaçant dans une nacelle tarée; la quantité d'hydrogène recueillie a été assez grande.

L'acide fluorhydrique dissous, plus ou moins concentré, attaque ces deux siliciures avec facilité, surtout à chaud. Les autres acides agissent difficilement; ainsi, il faut faire bouillir très longtemps ces corps réduits en menus fragments, avec l'acide chlorhydrique concentré, pour constater une coloration sensible de la liqueur. En examinant le résidu de l'attaque, à l'aide du microscope, on observe que chaque particule est entourée d'une légère couche blanchâtre de silice. C'est la présence de cette dernière qui entrave l'action ultérieure. L'eau régale attaque complètement les cristaux bien pulvérisés; elle forme des vapeurs rutilantes, du chlorure métallique et de la silice.

Les alcalis en solution n'ont pas d'effet; les carbonates alcalins, en fusion ignée, les décomposent au rouge en donnant du silicate alcalin soluble et de l'oxyde métallique insoluble. Un mélange de carbonate et d'azotate de potassium produit le même résultat à une température plus basse.

Analyse. — On a traité par l'eau régale chaude le siliciure amené à l'état de poudre aussi fine que possible; il s'est formé un sel métallique soluble et de la silice gélatineuse. L'attaque étant complète, on a évaporé la liqueur à siccité, puis on a chauffé jusque vers 200°, afin d'insolubiliser totalement la silice. En reprenant par l'acide chlorhydrique, le métal seul s'est redissous; on a filtré: la silice est restée sur le filtre. On a séché et incinéré ce dernier de façon à avoir le poids de silice, d'où la proportion de silicium combiné. Le résidu, traité par l'acide fluorhydrique, dans une capsule de platine, s'est dégagé complètement; donc il était constitué uniquement par de la silice. La liqueur, contenant le sel métallique, a été reprise par la potasse, ce qui a précipité l'oxyde. Celui de nickel, lavé fortement, puis séché et calciné, a permis de trouver la proportion de métal. Quant à l'oxyde de cobalt, introduit dans une nacelle de porcelaine tarée et réduit par un courant d'hydrogène, il a fait connaître directement le poids de métal.

Résultats.

		Trouvé.		Calculé pour SiNi ² .
		I.	II.	
Siliciure de nickel.	{ Si	18,36	19,25	19,28
	{ Ni	81,66	81,00	80,72
		100,02	100,25	100,00

		Trouvé.		Calculé pour Si Co ³ .
		I.	II.	
Siliciure de cobalt. {	Si	20,04	19,12	19,25
	Co	80,70	80,28	80,75
		<u>100,74</u>	<u>99,30</u>	<u>100,00</u>

Siliciure de manganèse.

La présence du silicium dans le manganèse est signalée depuis longtemps. Avant 1857, Brunner ⁽¹⁾ avait remarqué que le manganèse, obtenu en réduisant son fluorure ou son chlorure par le sodium, dans une nacelle en porcelaine, jouissait de propriétés tout autres que le même métal provenant de la réduction de son oxyde par le charbon. Peu après, Wœhler ⁽²⁾ constatait que ce manganèse, traité par l'acide chlorhydrique, abandonnait une substance blanche, légère, qu'il reconnut être de la silice. Le silicium, contenu dans le manganèse, provenait de l'action directe du composé fluoré, employé sur la matière du vase plus ou moins siliceux dans lequel il avait expérimenté. Pour obtenir du manganèse riche en silicium, il fit de nombreux essais dans des creusets de Hesse, à des températures voisines du point de fusion de la fonte. Ils consistaient à réduire par le sodium le fluorure de manganèse ou son chlorure en présence de matières siliceuses (silicate de sodium, cryolithe, spath fluor, fluorures siliceux alcalins, sable, etc.). Il formait ainsi des rugules dont les teneurs en silicium étaient comprises entre 0,6 et 13,37 pour 100. Enfin, MM. Troost et Hautefeuille ⁽³⁾, dans un travail très important sur les chaleurs dégagées dans certaines combinaisons, ont fait

(¹) BRUNNER, *Poggendorff's Annalen*, t. CI, p. 264.

(²) WÖHLER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI; 1858.

(³) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Annales*, 5^e série, t. IX; 1876.

connaître des siliciures à 8, 2 et à 12 pour 100, contenant au plus 1 pour 100 de carbone.

J'ai préparé le siliciure de manganèse cristallisé de trois façons différentes : 1° action directe du silicium sur le métal; 2° action du silicium sur l'oxyde; 3° action du carbone sur un mélange de silice et d'oxyde.

1° En chauffant au four électrique, dans des creusets en charbon, des mélanges de silicium (10 parties) et de manganèse (90 parties) préparé par le procédé de M. Moissan, on obtient des culots métalliques, grisâtres, cassants qui, à l'œil nu, semblent formés de nombreux cristaux accolés. Certains s'effritent très facilement sous le choc du marteau; d'autres résistent énergiquement et même se laissent concasser avec difficulté. Ces différences semblent tenir au temps pendant lequel on a fait durer la chauffe. L'eau, à l'ébullition, les attaque avec dégagement de gaz hydrogène, formation d'hydrate métallique qui flotte et dépôt de siliciure de manganèse. Lorsque ce liquide les a suffisamment désagregés, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout l'oxyde et achève d'entraîner le métal libre, en même temps qu'il attaque un peu le siliciure, et qu'il forme une petite quantité de silice. On lave le résidu, on le traite rapidement par l'acide fluorhydrique étendu, afin de détruire cette dernière impureté, puis on lave à nouveau et l'on sèche. Le corps, ainsi obtenu, est formé de cristaux dans lesquels le silicium et le manganèse répondent à la formule SiMn^2 . Mais ils ne constituent pas toujours un tout homogène; examinés au microscope, ils se montrent souvent mélangés d'oxyde de manganèse et entremêlés de cristaux verdâtres de siliciure de carbone.

2° En réduisant de même, au four électrique, des mélanges de silice (1 partie), d'oxyde salin de manganèse (3 parties) et de charbon de sucre (1 partie), on a obtenu des culots gris d'acier, généralement plus friables que les

précédents, plus ou moins caverneux et répandant à l'air une odeur de carbures d'hydrogène. Concassés et traités comme précédemment, ils abandonnaient encore du siliciure de manganèse, mais ils étaient assez fortement souillés de graphite et de siliciure de carbone. Comme ce dernier composé est plus difficile à attaquer que le corps à isoler lui-même, il a paru préférable de chercher à éliminer le carbone de cette préparation.

3° Des nacelles en porcelaine ont été chargées de mélanges bien tassés de silicium (7^{gr} à 10^{gr}) et d'oxyde salin (35^{gr} à 40^{gr}). Elles étaient introduites dans des tubes de même matière traversés par de l'hydrogène bien sec et chauffées à la température du ramollissement de la porcelaine dans des fours à réverbère alimentés par du charbon de cornue. Après refroidissement, chaque nacelle contenait une scorie vitrifiée, de couleur violacée, au milieu de laquelle on trouvait une masse métallique pesant de 10^{gr} à 12^{gr} . Tous ces culots étaient sillonnés de nombreuses stries parallèles qui indiquaient la présence d'un corps cristallisé; leur surface était métallique, bien brillante et présentait, sous certaines incidences, des reflets jaune pâle. Fragmentés et traités par l'eau bouillante, ils étaient généralement peu attaqués. L'analyse a montré qu'ils répondaient à la formule SiMn^2 ; ils ont servi à la recherche des principales propriétés de ce composé.

Propriétés. — Le siliciure de manganèse est un corps à éclat métallique, très dur et très cassant, parfaitement cristallisé. Son aspect est gris d'acier; sous certaines incidences, il présente des reflets jaune pâle. Sa densité, à 15° , est de 6,6; il est inaltérable à l'air et fusible à la température du four à réverbère.

Le fluor l'attaque dès la température ordinaire, avec formation de fumées blanches, dues au fluorure de silicium dégagé; si l'on chauffe à peine, il y a combustion avec flamme et incandescence. Le chlore sec agit vers 500° , en

produisant de même une vive incandescence; le chlorure de silicium est entraîné et il reste dans la nacelle de beaux cristaux de chlorure métallique. L'action du brome et de l'iode est plus difficile.

L'oxygène pur se fixe sur lui à la température du rouge; il en est de même de l'oxygène de l'air; mais, à la température ordinaire, ni l'un ni l'autre n'ont d'effet.

L'acide fluorhydrique gazeux et sec l'attaque avec facilité, surtout si l'on chauffe légèrement. De même, l'acide chlorhydrique sec agit avec incandescence bien avant le rouge; il se forme des vapeurs qui, amenées dans l'eau, déposent de la silice et dégagent de l'hydrogène; dans la nacelle, on trouve du chlorure de manganèse. L'acide iodhydrique, gazeux et sec, produit un effet analogue.

L'eau n'a d'action ni à la température ordinaire ni à 100°; au rouge, elle est décomposée, l'oxygène se fixe sur le siliciure, l'hydrogène se dégage.

Les acides étendus agissent rapidement; il se forme un sel de manganèse soluble et de la silice gélatineuse qui entrave de plus en plus l'attaque. Lorsque le siliciure renferme des carbures métalliques, ce qui a lieu dans la plupart des combinaisons effectuées en présence du carbone, les acides le détruisent avec une très grande énergie, en produisant un dégagement de carbures d'hydrogène à odeur désagréable. L'action de l'acide fluorhydrique est vive, parce que la silice n'entrave plus la réaction. L'acide azotique concentré l'attaque à chaud, avec production de vapeurs rutilantes, d'azotate de manganèse, qui se dissout, et de silice, qui se dépose. L'eau régale produit un effet analogue; elle agit de même de plus en plus lentement, à cause de la silice qui s'interpose.

La potasse dissoute n'a pas d'action; la potasse fondue l'attaque avec violence à chaud, surtout lorsqu'il est suffisamment pulvérisé. Il en est de même des carbonates

alcalins en fusion et d'un mélange de carbonate et d'azotate de potassium.

Analyse. — Environ 0^{gr}, 200 de siliciure, *très finement porphyrisés*, sont traités, dans un creuset de platine, par un mélange d'azotate et de carbonate de potassium. L'attaque commence vers le point de fusion du mélange et se ralentit peu à peu, de sorte que, pour l'activer, il faut élever de temps en temps la température. Lorsque l'action est complète, on a un mélange de silicate et de manganate alcalin. On laisse refroidir le creuset, puis on le plonge dans une capsule de porcelaine contenant de l'eau dans laquelle on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorure de manganèse et de la silice. On évapore à siccité et l'on insolubilise cette dernière. En reprenant par l'acide chlorhydrique dilué, on obtient une liqueur contenant le manganèse. On filtre; la silice reste et le métal est séparé d'avec le silicium. Le dosage est continué suivant les procédés habituels.

Résultats :

	Trouvé.		Calculé pour Si Mn ² .
	I.	II.	
Si pour 100,.....	20,00	20,40	20,28
Mn » 	80,00	79,35	79,72
	100,00	99,75	100,00

Siliciure de cuivre.

Berzélius savait déjà que le cuivre, après avoir été fortement chauffé au chalumeau avec le silicium, et dépouillé ensuite du métal par un acide, « abandonne un squelette de silice ⁽¹⁾ ». Sainte-Claire Deville et Caron ⁽²⁾ men-

⁽¹⁾ BERZÉLIUS, *Annales de Chimie*, 2^e série, t. XXVII, p. 348; année 1824.

⁽²⁾ DEVILLE et CARON, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 165; année 1863.

tionnent, dans leurs travaux sur le silicium cristallisé, des alliages qu'ils appellent *aciers de cuivre*, dont les teneurs en silicium peuvent aller jusqu'à 12 pour 100. On trouve actuellement dans le commerce de ces siliciures impurs qui sont des résidus de fabrication de l'aluminium par les nouveaux procédés industriels.

Un certain nombre de ces corps ont été préparés de la façon suivante : on chauffait au four électrique des mélanges de silicium et de cuivre bien purs. Au bout de quelques minutes, la combinaison était effectuée et l'on obtenait une masse métallique liquide, très homogène, qu'il était très facile de couler dans des lingotières. Elle conservait son homogénéité tout le temps qu'elle restait liquide; il ne se produisait ni liquation, ni rochage, comme pour l'étain. En variant les proportions des éléments réagissants, il a été possible d'obtenir une série d'alliages dont la teneur en silicium augmentait d'environ 5 pour 100 de l'un d'entre eux au suivant.

L'alliage à 5 pour 100 ou au-dessous possède un éclat métallique très net; une section fraîchement faite est d'aspect blanchâtre, mais elle se ternit rapidement à l'air et prend une nuance jaune rougeâtre de plus en plus prononcée. Il se laisse très facilement aplatir sous le marteau, il est ductile et sans apparence de texture cristalline à son intérieur.

L'alliage à 10 pour 100 est gris clair; il change, de même, à l'air et ne tarde pas à se présenter avec une coloration rougeâtre. Il est plus dur, moins malléable et nullement ductile.

L'alliage à 15 pour 100 possède une nuance gris d'acier, mais peu à peu il prend, en présence de l'air, l'aspect du cuivre terni. Il est très dur et très cassant.

Tous ces corps ont ceci de particulier que le silicium s'y trouve totalement combiné au métal de façon que, lorsqu'on les traite par les acides, ils donnent un sel de

cuivre et un résidu gélatineux, complètement attaquable par l'acide fluorhydrique, qui est de la silice. On a donc affaire à un siliciure, uniquement. Les culots, surtout ceux à faible teneur en silicium, sont homogènes, au point qu'il n'est pas possible d'y reconnaître la trace d'une formation cristalline quelconque. Il s'ensuit que le siliciure qu'ils renferment se trouve uniformément réparti dans toute la masse, qu'il est soluble dans l'excès de cuivre et que sa solubilité se maintient à peu près tout le temps que le métal reste liquide. Ce n'est que pour des teneurs élevées en silicium que l'on commence à apercevoir quelquefois, dans les culots, comme des géodes de cristaux répondant, sans doute, à la combinaison définie de silicium et de cuivre.

Enfin, à partir d'une composition voisine de 20 pour 100, l'alliage ne se montre plus homogène, même à l'œil nu. Il est encore dur, mais très fragile surtout, et sa cassure présente des facettes nettement cristallines à reflets violacés qui contrastent singulièrement avec l'aspect blanchâtre du reste de la pâte. La proportion de silicium additionnée au mélange augmentant, ces lamelles s'accroissent en nombre et le culot devient de plus en plus friable. Un fragment, traité à fond par l'acide azotique, ce que l'on n'obtient qu'en le pulvérisant finement, abandonne, outre le cuivre qui se dissout, un résidu volumineux foncé dans lequel on reconnaît la silice et une matière noirâtre cristalline. La première, enlevée par l'acide fluorhydrique, permet de mettre en évidence le résidu cristallin qui, examiné au microscope et traité par les différents réactifs, présente tous les caractères du silicium cristallisé en lames ⁽¹⁾.

Ces faits permettent de conclure que si le cuivre est capable de dissoudre son siliciure, ce dernier à son tour

(1) Cette constitution est, en somme, comparable à celle des fontes qui renferment du carbone combiné à l'état de carbure de fer et du carbone libre à l'état de graphite.

peut effectuer la dissolution du silicium en excès, mais ce métalloïde cristallise et s'isole bien avant que le siliciure ne soit solidifié, de sorte qu'il est facile de l'apercevoir ensuite dans le culot. Le composé silicié, au contraire, à cause de sa grande solubilité dans le cuivre, sans doute, ne se sépare que très difficilement du métal dissolvant et, ses molécules se trouvant uniformément réparties dans la masse au moment où elle passe à l'état solide, il doit devenir très difficile de le séparer d'avec le métal; la difficulté est encore augmentée par le fait que les acides que l'on peut employer pour attaquer ce dernier sont loin d'être sans action sur le siliciure lui-même.

Toutes ces considérations ont amené à l'opération suivante pour avoir un siliciure de cuivre défini. Au four électrique, dans des creusets en charbon, des mélanges des deux éléments à 10 pour 100 de silicium étaient chauffés pendant quelques minutes. Dès les premiers instants, la combinaison s'effectuait; puis, la chauffe se prolongeant, le cuivre en excès distillait et il arrivait un moment où le résidu ne renfermait que le siliciure défini. Pour ne pas le distiller, à son tour, on arrêtait l'opération. Après un certain nombre d'essais permettant de trouver la durée de chauffe convenable et en laissant refroidir le culot très lentement, il a été possible d'obtenir finalement un alliage formé de cristaux parfaitement discernables, répondant à la formule SiCu^2 .

On peut aussi préparer des siliciures de cuivre en traitant des mélanges de silicium et d'oxyde de cuivre, soit au four à réverbère dans un courant d'hydrogène, soit à la forge Deville dans des creusets entourés d'un mélange de rutil et de charbon. Leurs teneurs en silicium sont variables et dépendent naturellement des proportions des substances mises en réaction. Elles ne sont en général pas très élevées. Nous donnerons les propriétés du siliciure cristallisé défini.

Propriétés. — Le siliciure de cuivre est un corps très dur, très cassant, à éclat franchement métallique et d'aspect blanchâtre sur une section fraîche; à l'air, il ne tarde pas à prendre une coloration rougeâtre. Sa densité est de 6,9 à la température de 18°. Il est très soluble dans le cuivre en fusion, et il dissout, à son tour, le silicium en grande quantité qui se dépose sous forme de lamelles pendant le refroidissement.

Le fluor l'attaque facilement à la température ordinaire; le chlore avant le rouge, le brome et l'iode paraissent agir difficilement.

L'oxygène pur et bien sec n'a pas d'action à la température ordinaire, mais l'oxygène humide, l'air, par exemple, le ternit très rapidement. Avant le rouge, l'oxygène ou l'air secs le transforment en silicate.

Les hydracides gazeux et secs l'attaquent très aisément. Il suffit de le chauffer, soit en présence de l'acide chlorhydrique soit même en présence de l'acide iodhydrique pour voir se produire une action manifeste avec dégagement d'un gaz que l'on peut recueillir sur le mercure et faire brûler avec dépôt de silice.

L'eau est décomposée vers le rouge. Les acides, même étendus, donnent un sel de cuivre qui les colore rapidement et de la silice; cette dernière gêne de plus en plus l'opération. L'acide azotique concentré et l'eau régale dégagent, en outre, des vapeurs rutilantes. L'acide fluorhydrique, surtout s'il est étendu, ne produit qu'une faible action.

La potasse en solution le noircit; les carbonates alcalins en fusion l'attaquent vers le rouge lorsqu'il est très finement pulvérisé; il en est de même du carbonate et de l'azotate de potassium mélangés.

Analyse. — Environ 0^{gr}, 200 de siliciure bien porphyrisé ont été traités par un mélange de carbonate et d'azotate de potassium fondus. L'action étant complète, on a obtenu un mélange d'oxyde de cuivre et de silicate alcalin.

En prenant par l'eau acidulée chlorhydrique, le cuivre s'est dissous; en évaporant et insolubilisant la silice, on a pu reprendre par l'acide chlorhydrique étendu sans redissoudre cette dernière. On a filtré : elle est restée sur le filtre qu'on a séché et calciné; le résidu a fourni le poids de silicium. Le cuivre a été dosé par les méthodes connues.

Résultats :

	Trouvé.		Calculé pour Si Cu ² .
	I.	II.	
Si pour 100.....	18,00	18,25	18,18
Cu » 	81,90	81,95	81,82
	99,90	100,20	100,00

Siliciure de platine.

Depuis les recherches de Boussingault ⁽¹⁾, on sait que le silicium est capable de former avec le platine un alliage cassant. Ses expériences de siliciuration consistaient à chauffer au blanc des mélanges de silice et de charbon dans lesquels plongeaient des lames de platine. Il faisait ainsi pénétrer dans le platine jusqu'à 7 pour 100 de son poids de silicium. M. Winckle ⁽²⁾, en portant encore, à la température du blanc, du platine avec du silicium en excès, en présence de la cryolithe, obtenait un corps renfermant 10 pour 100 de silicium. Là se bornent la plupart des recherches; elles prouvent que le silicium est capable de se combiner avec le platine. Il était intéressant de savoir ce qui se passe au-dessus du rouge blanc, au four électrique, par exemple. Serait-il possible d'y obtenir un composé défini? Dans ce but, deux essais ont été tentés.

Dans une première expérience, on a chauffé du platine

(1) BOUSSINGAULT, *Combinaison du silicium avec le platine* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XVI; 1821, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. VIII; 1876).

(2) WINCKLE. — PELOUZE et FREMY, *Traité de Chimie*, t. III, p. 1267.

(60^{gr} environ) avec 5 pour 100 de son poids de silicium. L'opération s'effectuait dans un tube en charbon contenant une grande nacelle de même nature où se trouvait le mélange. Après une chauffe de quelques minutes, on a obtenu un culot cylindrique, de forme très allongée, qui s'était moulé sur les parois de la nacelle. Il était blanc, d'aspect métallique très brillant, moins mou que le platine, mais encore suffisamment malléable quoique un peu cassant. Sa surface se trouvait sillonnée de nombreuses stries qui indiquaient la présence d'une cristallisation formée à l'intérieur. Si on le fragmentait, sa cassure paraissait tout à fait cristalline. Il était évident que le culot renfermait un siliciure cristallisé dans un excès de métal, mais comment le séparer? En le traitant par l'eau régale, non seulement le platine était attaqué, mais encore le siliciure, de sorte que l'on se trouvait finalement en présence d'une liqueur contenant, avec le platine libre, tout celui que le silicium retenait combiné. Comme, par cette voie, il était difficile d'aboutir, on a préféré se placer en présence d'un excès de métalloïde.

Dans un second essai, l'on a chauffé, de la même façon, du platine avec 10 pour 100 de son poids de silicium. L'opération a été prolongée deux minutes de plus, afin de distiller le silicium, s'il en existait un excès. Le culot ainsi obtenu se montrait encore très cristallin, mais bien plus cassant; traité par l'eau régale, il laissait, comme résidu, de la silice et de légères traces de silicium cristallisé. Un tel alliage a permis de fixer la formule du siliciure le plus riche en silicium qui puisse exister. L'analyse a montré qu'il répondait à la formule SiPt^2 . C'est ce composé dont nous allons donner quelques propriétés.

Propriétés. — C'est un corps très cristallin, nullement malléable, très dur, très cassant, se laissant très aisément piler dans un mortier en fer. Sa densité à 18° est de 13,8. Il est capable de dissoudre le silicium qui y cristallise par refroidissement sous forme de petites lamelles.

Les halogènes l'attaquent; ainsi, avec le chlore à chaud, on obtient du chlorure de silicium et un résidu qui, repris par l'eau régale, se dissout sans dépôt ni de silicium, ni de silice; c'est du platine.

Les hydracides gazeux entraînent le silicium et laissent le métal. Les acides liquides ou dissous, même concentrés, n'ont aucun effet. L'eau régale, seule, agit en formant du chlorure de platine et de la silice; le silicium libre qui peut s'y trouver est ainsi mis en liberté.

La potasse à chaud et les carbonates alcalins fondus n'ont qu'une très faible action.

Analyse. — Quelques fragments prélevés en différents points et finement pulvérisés ont été traités par l'eau régale au bain-marie, dans une capsule de porcelaine; toutes les heures environ, le liquide était décanté et remplacé par une égale quantité. Lorsque l'attaque a été complète, on a évaporé le tout au bain-marie jusqu'à dessiccation, puis on a chauffé au bain de sable afin d'insolubiliser entièrement la silice. En reprenant ensuite par l'eau régale, étendant d'eau et filtrant, le platine a été entraîné et séparé d'avec le silicium libre ou combiné. On l'a dosé par les procédés habituels. Quant au résidu bien lavé, retenu par le filtre, on l'a séché à l'étuve, puis dans un creuset taré après avoir incinéré le filtre à part. L'augmentation de poids a donné la quantité de silice et de silicium libre. Pour connaître la proportion de ce dernier, il a suffi de faire disparaître la silice au moyen de l'acide fluorhydrique. Le poids de métalloïde libre étant connu, il a été facile d'en déduire la proportion de ce corps qui était combiné au platine.

Résultats :

	Trouvé.		Calculé pour Si Pt ² .
	I.	II.	
Si pour 100...	6,92	6,95	6,68
Pt pour 100...	93,08	93,40	93,32
	100,00	100,35	100,00

Remarques au sujet des siliciures. — 1° Leurs propriétés montrent qu'ils permettent d'obtenir un certain nombre de composés du silicium. Avec les halogènes, par exemple, ils donnent, presque toujours, les composés (fluorures, chlorures, etc.) correspondants; de même, si l'on fait agir sur eux les hydracides, ces derniers produisent le même effet que sur le silicium libre. Ils peuvent donc être utilisés pour remplacer ce métalloïde dans un certain nombre de cas.

2° Si l'on veut faire une analyse rapide d'un siliciure, on peut l'attaquer par l'acide azotique et l'acide fluorhydrique mélangés, en présence de l'acide sulfurique concentré. Le silicium se dégage à l'état de fluorure, se sépare du métal qui reste à l'état de sulfate et que l'on dose en appliquant les méthodes connues.

CONCLUSIONS.

L'histoire du silicium, comme celle d'un grand nombre de corps, est liée, d'une façon frappante, aux découvertes qui font époque dans le développement d'une science. Il suffit de jeter un rapide coup d'œil sur les travaux des anciens chimistes pour constater que, de tout temps, la recherche de l'élément contenu dans la silice, cette terre si répandue dans la nature, a tenté les expérimentateurs.

C'est d'abord le réducteur par excellence des terres, celui qui donne le fer, l'étain, le zinc, etc., le seul utilisé autrefois, le charbon, que l'on essaie, mais en vain. Il faut franchir le XVIII^e siècle pour enregistrer des résultats fructueux. En 1808 seulement, Berzélius, traitant par le charbon la silice souillée de fer, se trouve en présence d'un métal nouveau qui, sous l'action des acides, régénère la silice : pour lui, c'est le radical de cette dernière, c'est-à-dire le *silicium*.

Mais la découverte de la pile a mis au jour des réducteurs nouveaux : les métaux alcalins. Davy, en Angleterre

(1810), Gay-Lussac et Thenard, en France (1811), essayent leur action sur la *silice* et ils en retirent une matière noirâtre qu'ils n'étudient pas. Ces derniers décomposent en outre (1811) le *fluaté de silice*, considéré comme résultat de l'union de deux corps oxygénés, l'acide fluorique et la silice. Ils font connaître quelques-unes de ses propriétés, mais ils sont portés à supposer que c'est le radical de l'acide qui s'isole, tandis que Berzélius, reprenant leur expérience (1824), estime encore que c'est l'élément engagé dans la base, c'est-à-dire le silicium. Il indique, en outre, un sel double, plus commode à traiter, le *fluosilicate de potasse*.

Ces trois substances, passant pour des composés oxygénés aux yeux des chimistes de l'époque, il est évident, pour eux, que la silice est réduite. Cependant, il est démontré que certains acides ne renferment pas d'oxygène, le fluaté de silice (actuellement fluorure de silicium) n'en contient pas non plus, de même le fluosilicate de potasse (aujourd'hui fluorure double de silicium et de potassium). Ce n'est donc pas la silice qui est décomposée dans ces deux derniers produits. Restent les expériences de réduction directe ; mais la matière brune résultant de l'action du potassium sur cet oxyde n'a pas été étudiée, d'une part ; le métal découvert par Berzélius en faisant agir le charbon sur la silice en présence du fer, n'est qu'un *alliage de silicium et de fer*, d'autre part. Il s'ensuit que, seuls, les composés halogénés se trouvent effectivement dédoublés par les alcalins ; les expériences de Deville (1854), puis celles de Wœhler (1856), orientées dans cette nouvelle voie, aboutissent à la découverte du silicium cristallisé. La plupart des essais tentés dans la suite font considérer la silice comme irréductible.

La théorie thermochimique si féconde de M. Berthelot vient plus tard appuyer ces résultats. Les données numériques, fournies par MM. Troost et Hautefeuille sur divers

composés du silicium en particulier, montrent que le fluorure de silicium et son chlorure doivent être réduits par les métaux alcalins, mais que la silice ne peut être dédoublée ni par ces derniers, ni par le charbon ; elles rendent évident toutefois que certains métaux paraissent capables de lui enlever son oxygène. Ces indications étant connues, d'une part, et surtout la réduction de l'anhydride borique en excès par le magnésium ayant fourni un bore amorphe très pur, d'autre part, j'ai été amené à la préparation d'un silicium amorphe pur qui s'est manifesté avec une netteté de propriétés inconnue jusqu'à ce jour.

Cependant, les moyens dont on dispose généralement dans les laboratoires ne permettent guère de retirer le silicium cristallisé de la silice, à cause du peu de fusibilité de cette dernière. Aussi n'a-t-il été possible de surmonter une si grande difficulté qu'en recourant à une source calorifique de puissance incomparable, le four électrique. Avec un tel agent, rien n'est plus facile que de fondre et de distiller cet oxyde, et partant de réaliser les divers modes de cristallisation du silicium. Bien plus, ce foyer doit disposer d'une énergie capable de modifier l'état du carbone, sans doute, puisque ce dernier y acquiert la faculté de dédoubler la silice, fait que vient de mettre en évidence M. Moissan (24 juin 1895). Ainsi se trouve réduite cette terre, qui avait si longtemps résisté aux efforts des chimistes.

Les recherches dont je viens d'exposer les résultats mettent en évidence les principaux faits suivants :

Silicium amorphe. — La silice, réduite par le magnésium, fournit un nouveau silicium amorphe. Son caractère saillant est de résister à l'action de tout acide liquide ou dissous, sauf au mélange nitrofluorhydrique, et de céder à l'attaque de tout réactif alcalin autre que l'ammoniaque dissoute. Ses propriétés, déterminées avec soin, les températures de combustion dans le chlore, le brome, l'oxygène, etc., relevées à la pince thermoélectrique, l'action

négative de l'acide fluorhydrique, l'action *positive* de la potasse, rendues manifestes par des pesées ou par des expériences indiscutables, présentent ce corps sous un aspect tout différent des variétés α et β de Berzélius, extraites soit du fluorure de silicium, soit du fluorure double de silicium et de potassium.

Voilà trois sources distinctes produisant trois siliciums amorphes sans grande ressemblance. Sont-ils trois états allotropiques d'un seul et même corps? Évidemment non.

Les procédés d'analyse que j'indique font voir, en effet, que la variété α renferme des matières étrangères, que la variété β est souillée d'impuretés de toutes sortes et qu'enfin le silicium dérivé de la silice apparaît dans un très grand état de pureté.

Ce dernier présente les plus grandes analogies chimiques avec le silicium cristallisé de Deville et avec celui de Wöhler; il n'en diffère visiblement que par un point : il brûle avec éclat dans l'oxygène.

Silicium cristallisé. — Pour préparer le silicium cristallisé dans l'aluminium, au moyen du fluorure double de silicium et de potassium, je montre qu'il est nécessaire de modifier les proportions indiquées par Wöhler. L'opération s'effectue en deux phases : 1° réduction avec incandescence avant le rouge; 2° dissolution du métalloïde et fusion du culot entre 1000° et 1200°.

On peut encore obtenir le silicium cristallisé dans le zinc en décomposant le fluorure double par l'aluminium et en additionnant ensuite le mélange d'une certaine quantité du premier métal. C'est le procédé de Deville et Caron dans lequel l'aluminium a remplacé le sodium.

La silice peut servir, elle aussi, à la préparation du silicium cristallisé. Il suffit, pour cela, d'amener à l'état liquide les substances réagissantes : ce qu'on réalise soit dans les foyers ordinaires par l'addition d'un fondant, soit au four électrique par réaction directe. Dans ce dernier cas, on peut avoir du silicium cristallisé par fusion (silice en

excès et aluminium), par dissolution (silice et aluminium en excès), par sublimation (four à tube).

Ces siliciums cristallisés sont transparents et généralement de couleur orangée sous une très faible épaisseur, comme ceux, du reste, antérieurement connus. Leurs propriétés chimiques sont identiques à celles du silicium amorphe retiré de la silice. Ils semblent donc s'écarter du silicium de Deville ou de Wœhler, mais les différences qu'ils présentent sont plutôt apparentes que réelles. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, ces deux derniers sont considérés comme incombustibles; or, bien purifiés et chauffés ensuite dans l'oxygène, ils y brûlent en produisant un éclat éblouissant et un dégagement de chaleur considérable. En un mot, tous les siliciums cristallisés, quelle qu'en soit l'origine, partagent les propriétés chimiques du silicium amorphe extrait de la silice.

Enfin, les cristaux ont besoin d'être soumis à des traitements alternés à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique pour être amenés dans un très grand état de pureté.

Le meilleur moyen de doser le silicium amorphe ou cristallisé consiste à attaquer sa poudre par le carbonate de potassium en solution; il se forme du silicate alcalin qui, traité par l'acide chlorhydrique, abandonne la silice que l'on sépare en l'insolubilisant vers 150°-200° et dont on déduit ensuite le poids du métalloïde.

Action des métaux. — Au point de vue de leur action sur le silicium, on peut diviser les métaux en deux groupes : 1° ceux qui ne s'unissent pas directement avec cet élément; 2° ceux qui se combinent directement avec lui. On doit comprendre, dans les premiers, les métaux alcalins, le zinc, l'aluminium, le plomb, l'étain, l'antimoine, le bismuth, l'or ⁽¹⁾. Ils le dissolvent presque tous

(1) Parmi les métaux dissolvant simplement le silicium, on peut encore compter l'argent, et, à la nomenclature des siliciures définis, on doit ajouter le siliciure de fer SiFe^2 et celui de chrome SiCr^2 que vient d'étudier M. Moissan.

plus ou moins et l'abandonnent ensuite sous forme de cristaux. Ces derniers se présentent sous l'aspect de lames; il n'y a guère que le zinc qui fournisse des aiguilles.

Les métaux capables de s'unir directement avec ce corps simple, pour former des siliciures, sont, parmi les plus usuels, le magnésium, le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre, le platine. La formule générale de ces composés qui ont été obtenus cristallisés au four électrique a été établie; elle est Si M^1 , M représentant un métal monoatomique.

Un certain nombre d'entre eux dissolvent le silicium, à l'instar des métaux (exemples : siliciure de cuivre, siliciure de platine, etc.). Les acides, en les attaquant, séparent à nouveau les deux corps, de sorte que le silicium libre est remis en liberté sous forme de cristaux. Ils ressemblent donc à certains carbures (celui de fer, par exemple), contenant du carbone libre dissous et du carbone combiné, qui abandonnent cet élément à l'état cristallisé (graphite) sous l'action des acides; ils en diffèrent en ce que le carbone combiné de ces derniers est généralement restitué sous forme de carbure d'hydrogène gazeux, tandis que leur silicium combiné est presque toujours séparé à l'état de silice.

Vu et approuvé :

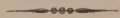
Paris, le 9 mars 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 mars 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thermochimie. — Application aux composés du silicium.

Vu et approuvé :

Paris, le 9 mars 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 9 mars 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

13362

Quai des Grands-Augustins, 55.
